

©Derwent Information

# Microcapsules containing e.g. cosmetic, detergent, pharmaceutical, and food substances are formed when gel-forming anionic polymers and active substances are dispersed in oil phase and treated with aqueous chitosan solutions

**Patent Number : EP1064910**

International patents classification : A61K-007/00 A23L-001/00 A61K-009/50 A61K-009/62 A61K-009/64 A61K-009/66 A61K-047/30 A61K-047/36 A61K-047/42 C11D-003/18 C11D-003/37 C11D-017/08

**• Abstract :**

EP1064910 A NOVELTY - The microcapsule comprises gel-forming chitosans and active substances prepared as a matrix. The matrix is dispersed in an oil phase. This is then treated with aqueous chitosan solutions, removing the oil phase.

DETAILED DESCRIPTION - The microcapsule comprises gel-forming chitosans and active substances prepared as a matrix. The matrix is dispersed in an oil phase. This is then treated with aqueous chitosan solutions, removing the oil phase.

An INDEPENDENT CLAIM is included for the corresponding method of making the microcapsules.

USE - As cosmetic and/or pharmaceutical preparations. As washing, rinsing, cleaning, brightening or softening agents. In food manufacture. Use in quantities of 0.1-99 wt% in the preparations is covered. All foregoing uses are claimed.

ADVANTAGE - Thermo-gelling natural heteropolysaccharides or proteins, together with anionic polymers, which in the presence of (cationic) chitosans, form membranes, permit the manufacture of new microcapsules. Tensile stability is markedly improved. In-depth discussion with references are included in the disclosure, together with nine practical examples and their results. Reader may be interested by the related disclosures. EP1064911-A1 and EP1064912-A1 (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : EP1064910 A1 20010103 DW2001-24 A61K-007/00 Ger 23p \* AP: 1999EP-0112668 19990702 DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

**WO200101929**

A2 20010111 DW2001-24 A61K-007/00 Ger AP: 2000WO-EP05810

20000623 DSNW: AE AL AM AU AZ BA BB BG BR BY CA CN CR CU CZ DM EE GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL RO RU SD SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW DSRW: EA GH GM KE LS MW MZ OA SD SL SZ TZ UG ZW

AU200058187 A 20010122 DW2001-25 A61K-007/00 FD: Based on WO200101929 AP: 2000AU-0058187 20000623

JP2003523316 W 20030805 DW2003-53 A61K-007/00 58p FD: Based on WO200101929 AP: 2000WO-EP05810 20000623; 2001JP-0507427 20000623

Priority n° : 1999EP-0112668 19990702

Covered countries : 92

Publications count : 4

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (PRIM-)

PRIMACARE SA

Inventor(s) : GARCES GJ;

VILADOT PETIT J; GARCES J

**• Accession codes :**

Accession N° : 2001-228042 [24]

Sec. Acc. n° CPI : C2001-068192

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A03-A00A A03-C01 A03-C02 A10-E09 A12-V01 A12-V04A A12-V04C A12-W12A B04-C02 B04-N04 B12-M03 B12-M11E D08-A

Derwent Classes : A96 B07 D21

Compound Numbers : RA00H3-K RA00H3-U RA0121-K RA0121-U

**• Update codes :**

Basic update code :2001-24

Equiv. update code :2001-24; 2001-25; 2003-53

**Others :**

Technology Abstract

**TECHNOLOGY FOCUS**

**POLYMERS - Preferred Agent:** The gel-forming agents comprise heteropolysaccharides or proteins. The heteropolysaccharides are agarosens, agar-agar, pectins, xanthans, and their mixtures. Gelatines are used as proteins. As anionic polymers, salts of algin acids or anionic chitosan derivatives are used. Chitosans are used, with mean molecular weights of 10, 000-1,200,000 Dalton.

**Preferred Features:** The active agent comprises a tenside, cosmetic oil, pearlescent wax, stabilizers, biogenic materials, deodorants, anti-transpiration agents, anti-dandruff agents, ultraviolet (UV) protection factor agents, anti-oxidants, preservatives, insect repellents, browning agents, essential oils, aroma agents, bleaching agents and activators, enzymes, graying inhibitors, optical brighteners and colorants. The microcapsules contain 0.1-25 wt% of active agent. Emulsifiers and/or viscosity moderators are used in their manufacture. Temperatures of 40-100 degrees C are reached. The matrix is dispersed in 2-5 times the volume of the oil phase. Heated to 40-60 degrees C, the matrix is dispersed into an oil phase cooled to 10-20 degrees C. The dispersed matrix is treated with 0.1-3 wt% aqueous solutions of the aqueous chitosan solutions. The treatment is at 40 degrees C-100 degrees C. The dispersed matrix is washed with aqueous solutions of the chitosan solutions, simultaneously removing the oil phase. By washing, aqueous preparations are made, their microcapsule proportions reach 1-10 wt%. The preparations are continuously stirred.

Keyword Index Terms [1] 184616-0-0-0-CL; 184616-0-0-0-USE; 184614-0-0-0-CL; 184614-0-0-0-USE

UP4 2001-05

UE4 2001-05; 2003-08

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/01929 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/00 (74) Anwalt: FABRY, Bernd; Cognis Deutschland GmbH, CRT-IP, Postfach 130 164, D-40551 Düsseldorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05810
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Juni 2000 (23.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
99112668.1 2. Juli 1999 (02.07.1999) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): PRIMACARE S.A. [ES/ES]; C./Santa Eulalia, 240,  
E-08902 L'Hospitalet de Llobregat (ES).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GARCES, Jose  
[ES/ES]; C. Francesc Macia, 19-3-1a, E-08760 Martorell  
(ES). VILADOT PETIT, Josep-Luis [ES/ES]; C. Comte  
d'Urgell, 230-6-2a, E-08036 Barcelona (ES).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Title: MICROCAPSULES IV

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSELN - IV

(57) Abstract: The invention relates to microcapsules which have average diameters ranging from 0.1 to 5 mm, and which are comprised of an enclosing membrane and of a matrix containing at least one active substance. The inventive microcapsules can be obtained by: (a) preparing a matrix consisting of gel formers, anionic polymers and active substances; (b) dispersing the matrix in an oil phase, and (c) treating the dispersed matrix with aqueous chitosan solutions thus removing the oil phase.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet, (b) die Matrix in einer Ölphase dispergiert, (c) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und dabei die Ölphase entfernt.

WO 01/01929 A2

## Mikrokapseln - IV

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Verkapselung von Wirkstoffen und betrifft neue Mikrokapseln, ein Verfahren zu deren Herstellung unter Einsatz von verschiedenen Polymeren und Chitosanen sowie deren Verwendung zur Herstellung beispielsweise oberflächenaktiver Zubereitungen.

### Stand der Technik

Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 mm verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Genauer gesagt handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Nach einem anderen Verfahren werden flüssige Wirkstoffe in einer Matrix aufgenommen („microsponge“), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Die mikroskopisch kleinen Kapseln, auch Nanokapseln genannt, lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi Arabicum, Agar-Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Polypeptide, Proteinghydrolysate, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

Beispiele für Mikrokapseln des Stands der Technik sind folgende Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) : *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (Alginsäure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Unicerin C30* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Kobo Glycospheres* (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (modifiziertes Agar-Agar) und *Kuhs Probiol Nanospheres* (Phospholipide).

In diesem Zusammenhang sei auch auf die deutsche Patentanmeldung **DE 19712978 A1** (Henkel) hingewiesen, aus der Chitosanmikrosphären bekannt sind, die man erhält, indem man Chitosane oder Chitosanderivate mit Ölkörpern vermischt und diese Mischungen in alkalisch eingestellte Tensidlösungen einbringt. Aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19756452 A1** (Henkel) ist ferner auch die Verwendung von Chitosan als Verkapselungsmaterial für Tocopherol bekannt.

Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Mikrokapseln erfolgt üblicherweise während der Anwendung der sie enthaltenden Zubereitungen durch Zerstörung der Hülle infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung. Von Nachteil ist dabei, daß die Mikrokapseln die kontrollierte Freisetzung der Wirkstoffe aus ihrem Innern nicht oder nur in unzureichendem Maße zulassen und die Kapseln eine ungenügende Stabilität in Gegenwart von Tensiden, zumal anionischen Tensiden aufweisen. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, gerade diese Nachteile zu überwinden.

### **Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, die man erhält, indem man

- (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (b) die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (c) die dispergierte Matrix mit wäßrigen Chitosanlösungen behandelt und dabei die Ölphase entfernt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Einsatz von thermogelierenden natürlichen Heteropolysacchariden oder Proteinen zusammen mit anionischen Polymeren, die in Gegenwart von

(kationischen) Chitosanen Membranen bilden, die Herstellung von neuen Mikrokapseln erlaubt, die sich durch eine deutlich verbesserte Tensidstabilität auszeichnen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, bei dem man

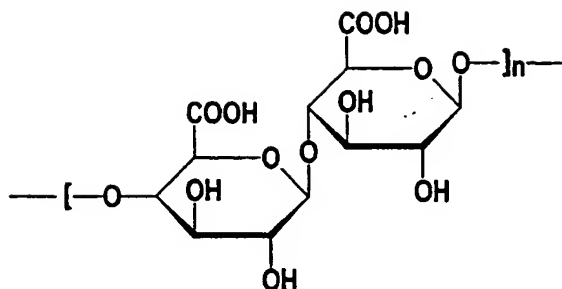
- (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (b) die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (c) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und dabei die Ölphase entfernt.

#### Gelbildner

Im Sinne der Erfindung werden als Gelbildner vorzugsweise solche Stoffe in Betracht gezogen, welche die Eigenschaft zeigen in wässriger Lösung bei Temperaturen oberhalb von 40 °C Gele zu bilden. Typische Beispiele hierfür sind Heteropolysaccharide und Proteine. Als thermogelierende **Heteropolysaccharide** kommen vorzugsweise Agarosen in Frage, welche in Form des aus Rotalgen zu gewinnenden Agar-Agar auch zusammen mit bis zu 30 Gew.-% nicht-gelbildenden Agaropektinen vorliegen können. Hauptbestandteil der Agarosen sind lineare Polysaccharide aus D-Galaktose und 3,6-Anhydro-L-galaktose, die alternierend  $\beta$ -1,3- und  $\beta$ -1,4-glykosidisch verknüpft sind. Die Heteropolysaccharide besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 110.000 bis 160.000 und sind sowohl farb- als auch geschmacklos. Als Alternativen kommen Pektine, Xanthane (auch Xanthan Gum) sowie deren Mischungen in Frage. Es sind weiterhin solche Typen bevorzugt, die noch in 1-Gew.-%iger wässriger Lösung Gele bilden, die nicht unterhalb von 80 °C schmelzen und sich bereits oberhalb von 40 °C wieder verfestigen. Aus der Gruppe der thermogelierenden **Proteine** seien exemplarisch die verschiedenen Gelatine-Typen genannt.

#### Anionische Polymere

Als anionische Polymere eignen sich vorzugsweise Salze der Alginsäure. Bei der Alginsäure handelt es sich um ein Gemisch carboxylgruppenhaltiger Polysaccharide mit folgendem idealisierten Monomerbaustein:



Das durchschnittliche Molekulargewicht der Alginsäuren bzw. der Alginate liegt im Bereich von 150.000 bis 250.000. Dabei sind als Salze der Alginsäure sowohl deren vollständige als auch deren partiellen Neutralisationsprodukte zu verstehen, insbesondere die Alkalisalze und hierunter vorzugsweise das Natriumalginat („Algin“) sowie die Ammonium- und Erdalkalisalze, besonders bevorzugt sind Mischalginat, wie z.B. Natrium/Magnesium- oder Natrium/Calciumalginat. In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kommen für diesen Zweck jedoch auch anionische Chitosanderivate, wie z.B. Carboxylierungs- und vor allem Succinylierungsprodukte in Frage, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift **DE 3713099 C2** (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung **DE 19604180 A1** (Henkel) beschrieben werden.

### Wirkstoffe

Die Auswahl der Wirkstoffe, die in den neuen Mikrokapseln eingeschlossen sind, ist an sich unkritisch. Vorzugsweise handelt es sich um Stoffe, die erst durch mechanische Zerstörung der Mikrokapseln freigesetzt werden. In diesen Fällen kommt den Mikrokapseln die Aufgabe zu, den Kontakt zwischen äußerer Umgebung und Wirkstoff und damit eine chemische Reaktion bzw. einen Abbau zu verhindern. Es kann es sein, daß die in der Kapsel eingeschlossenen Stoffe überhaupt nicht freigesetzt werden sollen und ausschließlich dem Zweck dienen, der Zubereitung ein ästhetisches Äußeres zu verleihen; dies trifft beispielsweise vielfach für Farbstoffe zu. Es ist natürlich klar, daß diese Einsatzformen auch nebeneinander bestehen können. Insbesondere ist es möglich, beispielsweise einen Duftstoff für die spätere Freisetzung zusammen mit einem Farbpigment zu verkapseln, welches der Kapsel ein besonderes Aussehen verleiht.

### Wirkstoffe für kosmetische und pharmazeutische Anwendungen

Typische Beispiele für Wirkstoffe, wie sie im Bereich der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt werden sind Tenside, kosmetische Öle, Perlglanzwachse, Stabilisatoren,

biogene Wirkstoffe, Vitamine, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhhibitoren (Depigmentierungsmittel), Parfümöle und Farbstoffe.

Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside verkapselt werden. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammmoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.

Als **kosmetische Öle** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, My-

ristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenylbehenat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycol-distearat; Fettsäurealkanamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.



Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Kosmetische **Deodorantien** (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren.

Als **keimhemmende Mittel** sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)hamstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

Als **Enzyminhibitoren** sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

Als **Geruchsabsorber** eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, daß dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitge-

hend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrall, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

**Antitranspirantien** (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Wässrige oder wasserfreie Formulierungen von Antitranspirantien enthalten typischerweise folgende Inhaltsstoffe:

- adstringierende Wirkstoffe,
- Ölkomponenten,
- nichtionische Emulgatoren,
- Coemulgatoren,

- Konsistenzgeber,
- Hilfsstoffe wie z. B. Verdicker oder Komplexierungsmittel und/oder
- nichtwässrige Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.

Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2. Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium-Zirkonium-Trichlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-tetrachlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin. Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein. Solche öllöslichen Hilfsmittel können z.B. sein:

- entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle,
- synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder
- öllösliche Parfümöle.

Übliche wasserlösliche Zusätze sind z.B. Konservierungsmittel, wasserlösliche Duftstoffe, pH-Wert-Stellmittel, z.B. Puffergemische, wasserlösliche Verdickungsmittel, z.B. wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere wie z.B. Xanthan-Gum, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder hochmolekulare Polyethylenoxide.

Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox, Ketokonazol und Zinkpyrethion eingesetzt werden.

Unter **UV-Lichtschutzfaktoren** sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;

- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäure-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphäri-

schen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)** zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der **Antioxidantien** eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Ethyl Butylacetylaminopropionate in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton. Als **Tyrosinhibitoren**, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lylal, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamilglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation **"Kosmetische Färbemittel"** der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Wirkstoffe können auch ausschließlich aus ästhetischen Gründen in den Kapseln enthalten und nicht für eine kontrollierte Freigabe vorgesehen sein.

#### Wirkstoffe für Detergensanwendungen

Bei Mikrokapselanwendungen im Bereich der Detergentien, insbesondere bei Wasch- und Reinigungsmitteln besteht ebenfalls der Wunsch, den Kontakt der verschiedenen Einsatzstoffe miteinander zu verhindern. So ist es sinnvoll, chemisch empfindliche Stoffe, wie beispielsweise Parfümöle oder optische Aufheller zu verkapseln, um deren Aktivität beispielsweise in Chlor- oder Peroxidbleichlaugen auch bei längerer Lagerung sicherzustellen. Man nutzt jedoch beispielsweise auch den Effekt, daß die Bleiche von Textilien in der Regel nicht zu Beginn des Waschprozesses, sondern erst in dessen Verlauf stattfindet und stellt mit der durch mechanische Einwirkung auf die Mikrokapseln verzögerten Freisetzung sicher, daß die Bleichmittel zum richtigen Zeitpunkt ihre volle Wirkung entfalten. Demzufolge kommen als Wirkstoffe, die es für Detergensanwendungen zu verkapseln gilt, vor allem Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller sowie (chlor- bzw. peroxid-stabile) Parfüm- und Farbstoffe in Frage.

Unter den als **Bleichmittel** dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei.

Beispiele für geeignete **Bleichaktivoren** sind mit Wasserstoffperoxid organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

Als **Enzyme** kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen und den Phosphonaten können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure ( $H_3BO_3$ ), der Metaborsäure ( $HBO_2$ ) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure  $H_2B_4O_7$ ).

Geeignete **Vergrauungsinhibitoren** sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 99 und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel.

Als **optische Aufheller** können Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).



Beispiele für **aktivchlorbeständige Duftstoffe** sind Citronellol (3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol), Dimethylol (3,7-Dimethyloctanol-1), Hydroxycitronellol (3,7-Dimethyloctane-1,7-diol), Mugol (3,7-Dimethyl-4,6-octatrien-3-ol), Mirsenol (2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol), Terpinolen (p-Mentho-1,4(8)-dien), Ethyl-2-methylbutyrat, Phenylpropylalkohol, Galaxolid (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopental-2-benzopyran, Tonalid (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydronaphthalin), Rosenoxid, Linaloloxid, 2,6-Dimethyl-3-octanol, Tetrahydroethyl-linalool, Tetrahydroethyl-linalylacetat, o-sec-Butyl-cyclohexylacetat und Isolonediphoreneperoxid sowie Isoborneol, Dihydroterpenöl, Isobornylacetat, Dihydroterpenylacetat). Weitere geeignete Duftstoffe sind die in der Europäischen Patentanmeldung EP 0622451 A1 (Procter & Gamble) in den Spalten 3 und 4 genannten Stoffe.

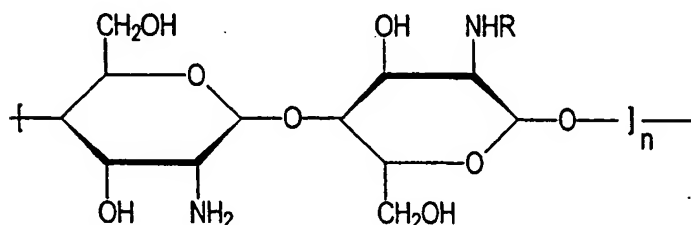
Als **Farbpigmente** kommen neben anorganischen Stoffen, wie beispielsweise Eisen- oder Wismutoxiden, vor allem grüne Chlorophthalocyanine (Pigmosol® Grün, Hostaphine® Grün), gelbes Solar Yellow BG 300 (Sandoz), blaues Chlorophthalocyanin (Hostaphine® Blau) oder Cosmenyl® Blau in Frage.

### Ölphase

Als Ölphase, in der die Matrix feindispersiert wird, kommen die bereits im Kapitel „Wirkstoffe“ genannten kosmetischen Ölkörper in Frage. Vorzugsweise arbeitet man in Paraffin- oder Pflanzenölen, wobei die Ölphase üblicherweise das 2 bis 5fache des Volumens der Matrix beträgt.

### Chitosane

Die negativ geladenen Chitosane haben die Aufgabe mit den anionischen Polymeren Membranen zu bilden. Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231-232). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in HAPPI **27**, 57 (1990), O. Skaugrud in Drug Cosm.Ind. **148**, 24 (1991) und E. Onsoyen et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse **117**, 633 (1991) erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus Makromol. Chem. **177**, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR 2701266 A bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE 4442987 A1 und DE 19537001 A1 (Henkel) offenbart werden und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen und/oder eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% besitzen. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit werden die Chitosane in der Regel als Salze, vorzugsweise als Glycolate eingesetzt.

#### Herstellverfahren

Zur Herstellung der neuen Mikrokapseln stellt man üblicherweise eine 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%ige wäßrige Lösung des Gelbildners, vorzugsweise des Agar-Agars her und erhitzt diese unter Rückfluß. In der Siedehitze, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, wird eine zweite wäßrige Lösung zugegeben, welche die anionischen Polymeren in Mengen von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.-% und den Wirkstoff in Mengen von 0,1 bis 25 und insbesondere 0,25 bis 10 Gew.-% enthält; diese Mischung wird als Matrix bezeichnet. Die Beladung der Mikrokapseln mit Wirkstoffen kann daher ebenfalls 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Kapselgewicht betragen. Falls gewünscht, können zu diesem Zeitpunkt zur Viskositätseinstellung auch wasserunlösliche Bestandteile, beispielsweise anorganische Pigmente zugegeben werden, wobei man diese in der Regel in Form von wäßrigen oder wäßrig/alkoholischen Dispersionen zusetzt. Zur Emulgierung bzw. Dis-

pergierung der Wirkstoffe kann es ferner von Nutzen sein, der Matrix Emulgatoren und/oder Lösungsvermittler hinzuzugeben.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE 1165574 PS** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Polyalkylenglycole sowie
- Glycerincarbonat.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es

handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

**Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside**, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Typische Beispiele für geeignete **Partialglyceride** sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

Als **Sorbitanester** kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

Typische Beispiele für geeignete **Polyglycerinester** sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI),

Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische.

Beispiele für weitere geeignete **Polyolester** sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

Weiterhin können als Emulgatoren **zwitterionische Tenside** verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethyl-hydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin.

Schließlich kommen auch **Kationtenside** als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Lösungsvermittler oder **Hydrotrope** eignen sich beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Letztere besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Die Konzentration der Emulgatoren kann bezogen auf die Wirkstoffe 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% betragen. Die Menge an Lösungsvermittler richtet sich ausschließlich nach der Wasserlöslichkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit der Wirkstoffe.

Nach der Herstellung der Matrix aus Gelbildner, anionischem Polymer und Wirkstoff wird die Matrix in einer Ölphase unter starker Scherung sehr fein dispergiert, um bei der nachfolgenden Verkapselung möglichst kleine Teilchen herzustellen. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Matrix auf Temperaturen im Bereich von 40 bis 60 °C zu erwärmen, während man die Ölphase auf 10 bis 20 °C kühlt. Im dritten Schritt erfolgt dann die eigentliche Verkapselung, d.h. die Ausbildung der Hüllmembran durch Inkontaktbringen der anionischen Polymeren in der Matrix mit den (kationischen) Chitosanen. Hierzu empfiehlt es sich, die in der Ölphase dispergierte Matrix bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 60 °C mit einer wässrigen, etwa 0,1 bis 3 und vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.-%ige wässrigen Lösung des Chitosans, vorzugsweise eines Chitosanglycolats zu waschen und dabei gleichzeitig die Ölphase zu entfernen. Die dabei resultierenden wässrigen Zubereitungen weisen in der Regel einen Mikrokapselgehalt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% auf. In manchen Fällen kann es dabei von Vorteil sein, wenn die Lösung der Polymeren weitere Inhaltsstoffe, beispielsweise Emulgatoren oder Konservierungsmittel enthält. Nach Filtration werden Mikrokapseln erhalten, welche im Mittel einen Durchmesser im Bereich von vorzugsweise 1 bis 3 µm aufweisen. Es empfiehlt sich, die Kapseln zu sieben, um eine möglichst gleichmäßige Größenverteilung sicherzustellen. Die so erhaltenen Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig.

### Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Die Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung dienen zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel, in einer ersten Ausführungsform insbesondere zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, als da sind Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wäßrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparaten, Pudern oder Salben. Diese Mittel können neben den Mikrokapseln, die in Mengen von 0,1 bis 99 und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Zubereitungen – enthalten sein können, als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, UV-Licht-schutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen aufweisen. Eine Reihe dieser Hilfsstoffe sind schon in den vorherigen Kapiteln näher erläutert worden, so daß an dieser Stelle auf eine Wiederholung verzichtet wird.

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxy-

methylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglycoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Dimethiconen, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsi-



loxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in *Cosm.Toil.* 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reis-keimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt - oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperaturmethode.

#### Detergensen Zubereitungen

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung dienen die Mikrokapseln zur Herstellung von Detergentien, speziell Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln, in denen sie ebenfalls in Mengen von 0,1 bis 99 und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Zubereitungen - enthalten sein können; vorzugsweise handelt es sich dabei um wäßrige oder wäßrig-alkoholische Mittel. Solche Flüssigwaschmittel können einen nicht wäßrigen Anteil im Bereich von 5 bis 50 und vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% aufweisen. Im einfachsten Fall handelt es sich um wäßrige Lösungen der genannten Tensidmischungen. Bei den Flüssigwaschmitteln kann es sich aber auch um im wesentlichen wasserfreie Mittel handeln. Dabei bedeutet "im wesentlichen wasserfrei", daß das Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält. In einigen Fällen sind geringe Menge an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%. Die Flüssigwaschmittel können neben den genannten Tensiden noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Lösungsmittel, Hydrotrope, Bleichmittel, Builder, Viskositätsregulatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe aufweisen, unter der Voraussetzung, daß diese im wäßrigen Milieu hinreichend lagerstabil sind. Auch hier wurden eine Reihe der genannten Hilfsstoffe bereits in vorhergehenden Kapiteln abgehandelt, so daß sich eine Wiederholung erübrigt.

Als organische **Lösungsmittel** kommen beispielsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie deren Gemische. Die Mittel enthalten vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Ethanol oder ein beliebiges Gemisch aus Ethanol und 1,2-Propandiol oder insbesondere aus Ethanol und Glycerin. Ebenso ist es möglich, daß die Zubereitungen entweder zusätzlich zu den mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder allein Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000, vorzugsweise bis 600 in Mengen von 2 bis 17 Gew.-% enthalten. Als Hydrotrope können beispielsweise Toluolsulfonat, Xylolsulfonat, Cumolsulfonat oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Geeignete **Builder** sind Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren, wie z.B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% zugegen sein können.

Als **Viskositätsregulatoren** können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältlichen Polymere mit verdickender Wirkung. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Die Mittel können zusätzlich etwa 5 bis 20 Gew.-% eines partiell veresterten Copolymerisats enthalten, wie es in der europäischen Patentanmeldung EP 0367049 A beschrieben ist. Diese partiell veresterten Polymere werden durch Copolymerisation von (a) mindestens einem C<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>-Olefin mit bis zu 20 Mol-% C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-Alkylvinylethern und (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molverhältnis 1 : 1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umset-

zungsprodukten wie C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>-Alkoholen, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylphenolen, sekundären C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Aminen oder deren Mischungen mit mindestens einem C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran sowie Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen erhalten, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate soweit geführt wird, daß 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind. Bevorzugte Copolymerisate enthalten als ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid. Die partiell veresterten Copolymerisate können entweder in Form der freien Säure oder vorzugsweise in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen. Vorteilhafterweise werden die Copolymerisate in Form einer wäßrigen Lösung, insbesondere in Form einer 40 bis 50 Gew.-%igen Lösung eingesetzt. Die Copolymerisate leisten nicht nur einen Beitrag zur Primär- und Sekundärwaschleistung des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, sondern bewirken auch eine gewünschte Viskositätserniedrigung der konzentrierten flüssigen Waschmittel. Durch den Einsatz dieser partiell veresterten Copolymerisate werden konzentrierte wäßrige Flüssigwaschmittel erhalten, die unter dem alleinigen Einfluß der Schwerkraft und ohne Einwirkung sonstiger Scherkräfte fließfähig sind. Vorzugsweise beinhalten die konzentrierten wäßrigen Flüssigwaschmittel partiell veresterte Copolymerisate in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 8 bis 12 Gew.-%.

Als schmutzabweisende Polymere („soil repellants“) kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxyierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymere zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymere, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht der Polymere von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repe-lotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche **Schauminhibitoren** zuzusetzen. Hierfür eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nicht-tensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse

und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silikon- oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Träger-substanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Der pH-Wert der Mittel beträgt im allgemeinen 7 bis 10,5, vorzugsweise 7 bis 9,5 und insbesondere 7 bis 8,5. Die Einstellung höherer pH-Werte, beispielsweise oberhalb von 9, kann durch den Einsatz geringer Mengen an Natronlauge oder an alkalischen Salzen wie Natriumcarbonat oder Natriumsilicat erfolgen. Die Flüssigwaschmittel weisen im allgemeinen Viskositäten zwischen 150 und 10000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel 1, 20 Umdrehungen pro Minute, 20°C) auf. Dabei sind bei den im wesentlichen wasserfreien Mitteln Viskositäten zwischen 150 und 5000 mPas bevorzugt. Die Viskosität der wäßrigen Mittel liegt vorzugsweise unter 2000 mPas und liegt insbesondere zwischen 150 und 1000 mPas.

In einer letzten Ausführungsform eignen sich beispielsweise mit Aromen beladene Mikrokapseln zur Herstellung von Lebensmitteln.

## Beispiele

---

**Beispiel 1.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 0,5 g Natriumalginat, 10 g Paraffinöl, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxylethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**Beispiel 2.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 0,5 g Natriumalginat, 10 g Squalan, 0,5 g Phenonip® und 0,5 g Cetareth-20 in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**Beispiel 3.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Eisen(II)oxid in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 0,5 g Natriumalginat, 10 g Panthenol, 0,5 g Phenonip® in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 3fachen Volumen Sojaöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die

Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**Beispiel 4.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 0,5 g Natriumalginat, 10 g  $\beta$ -Carotin, 0,5 g Phenonip® in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Sojaöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**Beispiel 5.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Eisen(II)oxid in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 0,5 g Natriumalginat, 10 g Tocopherolacetat, 0,5 g Phenonip® in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2fachen Volumen Dicaprylylether, der zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**Beispiel 6.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Eisen(II)oxid in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 0,5 g Natriumalginat, 10 g Ascorbinsäure, 0,5 g Phenonip® in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Cocoglycerides, die zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewa-

schen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**Beispiel 7.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Eisen(II)oxid in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 0,5 g Natriumalginat, 10 g Kojisäure, 0,5 g Phenonip® in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 4fachen Volumen Oleyloleat, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**Beispiel 8.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Eisen(II)oxid in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 0,5 g Natriumalginat, 10 g Dehyquart F® 75 (Distearoylethyl hydroxyethylmonium Methosulfate and Cetearyl Alcohol, Henkel KGaA), 0,5 g Phenonip® in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Octyldodecanol, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**Beispiel 9.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Gelatine in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 0,5 g Hydagen® SCD (succinyliertes Chitosan, Henkel KGaA), 10 g Dehyquart F® 75 (Distearoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate and Cetearyl Alcohol, Henkel KGaA), 0,5 g Phenonip® in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen

Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

Tabelle 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%)

Zusammensetzung (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	-	-	-	-	-	-	38,0	38,0	25,0	-
<b>Texapon® SB 3</b> Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	7,0	7,0	6,0	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
<b>Dehyquart® A</b> Cetrimonium Chloride	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	-	-	-	-
<b>Dehyquart L® 80</b> Dicocoylmethylthoxymonium Methosulfate (and) Propylenglycol	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	0,6	-	-	-	-
<b>Eumulgin® B2</b> Ceteareth-20	0,8	0,8	-	0,8	-	1,0	-	-	-	-
<b>Eumulgin® VL 75</b> Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2 Polyhydroxystearate (and) Glycerin	-	-	0,8	-	0,8	-	-	-	-	-
<b>Lanette® O</b> Cetearyl Alcohol	2,5	2,5	2,5	2,5	3,0	2,5	-	-	-	-
<b>Cutina® GMS</b> Glyceryl Stearate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	-	-	-	-
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	1,0	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
<b>Cetiol® PGL</b> Hexydecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	-
<b>Cetiol® V</b> Decyl Oleate	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
<b>Eutanol® G</b> Octyldodecanol	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-
<b>Nutrilan® Keratin W</b> Hydrolyzed Keratin	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
<b>Lamesoft® LMG</b> Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	3,0	2,0	4,0	-
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
<b>Generol® 122 N</b> Soja Sterol	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-
<b>Panthenol-Mikrokapseln gemäß Beispiel 3</b>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Copherol® 1250</b> Tocopherol Acetate	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
<b>Arlypon® F</b> Laureth-2	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	1,0	-
<b>Sodium Chloride</b>	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5

(1-4) Haarspülung, (5-6) Haarkur, (7-8) Duschbad, (9) Duschgel, (10) Waschlotion



**Tabelle 1****Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) - Fortsetzung**

Zusammensetzung (INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	20,0	20,0	12,4	-	25,0	11,0	-	-	-	-
<b>Texapon® K 14 S</b> Sodium Myreth Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	11,0	23,0
<b>Texapon® SB 3</b> Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	5,0	5,0	4,0	-	-	-	-	-	6,0	4,0
<b>Plantacare® 2000</b> Decyl Glucoside	-	-	-	-	5,0	4,0	-	-	-	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	40,0	-	-	16,0	17,0	-	-
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	20,0	20,0	-	-	8,0	-	-	-	-	7,0
<b>Eumulgin® B1</b> Ceteareth-12	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
<b>Eumulgin® B2</b> Ceteareth-20	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
<b>Monomuls® 90-L 12</b> Glyceryl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Eutanol® G</b> Octyldodecanol	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
<b>Nutrilan® Keratin W</b> Hydrolyzed Keratin	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0
<b>Nutrilan® I</b> Hydrolyzed Collagen	1,0	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-
<b>Lamesoft® LMG</b> Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
<b>Lamesoft® 156</b> Hydrogenated Tallow Glyceride (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
<b>Gludin® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	1,0	1,5	4,0	1,0	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	-
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	3,0	4,0	-	-	-	-	3,0	3,0	-
<b>Artypon® F</b> Laureth-2	2,6	1,6	-	1,0	1,5	-	-	-	-	-
<b>Panthenol-Mikrokapseln gemäß Beispiel 3</b>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Sodium Chloride</b>	-	-	-	-	-	1,6	2,0	2,2	-	3,0
<b>Glycerin (86 Gew.-%ig)</b>	-	5,0	-	-	-	-	-	1,0	3,0	-

(11-14) Duschbad „Two-in-One“, (15-20) Shampoo

**Tabelle 1****Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) - Fortsetzung 2**

Zusammensetzung (INCI)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	-	30,0	30,0	-	25,0	-	-	-	-	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	-	10,0	-	-	20,0	-	-	-	-	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	22,0	-	5,0	22,0	-	-	-	-	-	-
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	15,0	10,0	15,0	15,0	20,0	-	-	-	-	-
<b>Emulgade® SE</b> Glyceryl Sterate (and) Ceteareth 12/20 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate	-	-	-	-	-	5,0	5,0	4,0	-	-
<b>Eumulgin® B1</b> Ceteareth-12	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0
<b>Monomuls® 90-O 18</b> Glyceryl Oleate	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	2,0	-	-	2,0	5,0	-	-	-	-	2,0
<b>Cetiol® OE</b> Dicapryl Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	6,0
<b>Cetiol® PGL</b> Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	3,0	10,0	9,0
<b>Cetiol® SN</b> Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
<b>Cetiol® V</b> Decyl Oleate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
<b>Myritol® 318</b> Coco Caprylate Caprate	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
<b>Bees Wax</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	7,0	5,0
<b>Nutrilan® Elastin E20</b> Hydrolyzed Elastin	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
<b>Nutrilan® I-50</b> Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-	-
<b>Gluadin® AGP</b> Hydrolyzed Wheat Gluten	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	0,5	-	-
<b>Gluadin® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0	-	-	-	0,5	0,5
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-
<b>Arlypon® F</b> Laureth-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Panthenol-Mikrokapseln gemäß Beispiel 3</b>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Magnesium Sulfate Hepta Hydrate</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
<b>Glycerin (86 Gew.-%ig)</b>	-	-	-	-	-	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0

(21-25) Schaumbad, (26) Softcreme, (27, 28) Feuchtigkeitsemulsion, (29, 30) Nachtcreme

Tabelle 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) - Fortsetzung 3

Zusammensetzung (INCI)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	4,0	3,0	-	5,0	-	-	-	-	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Distearate	2,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Emulgade® PL 68/50</b> Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	4,0	-	-	-	3,0	-
<b>Eumulgin® B2</b> Ceteareth-20	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
<b>Tegocare® PS</b> Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	3,0	-	-	-	4,0	-	-	-
<b>Eumulgin VL 75</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	-	-	-	-	-	3,5	-	-	2,5	-
<b>Bees Wax</b>	3,0	2,0	5,0	2,0	-	-	-	-	-	-
<b>Cutina® GMS</b> Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	2,0	4,0	-	-	4,0
<b>Lanette® O</b> Cetearyl Alcohol	-	-	2,0	-	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	1,0
<b>Antaron® V 216</b> PVP / Hexadecene Copolymer	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	2,0
<b>Myritol® 818</b> Cocoglycerides	5,0	-	10,0	-	8,0	6,0	6,0	-	5,0	5,0
<b>Finsolv® TN</b> C12/15 Alkyl Benzoate	-	6,0	-	2,0	-	-	3,0	-	-	2,0
<b>Cetiol® J 600</b> Oleyl Erucate	7,0	4,0	3,0	5,0	4,0	3,0	3,0	-	5,0	4,0
<b>Cetiol® OE</b> Dicaprylyl Ether	3,0	-	6,0	8,0	6,0	5,0	4,0	3,0	4,0	6,0
<b>Mineral Oil</b>	-	4,0	-	4,0	-	2,0	-	1,0	-	-
<b>Cetiol® PGL</b> Hexadecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	7,0	3,0	7,0	4,0	-	-	-	1,0	-
<b>Bisabolol</b>	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
<b>Panthenol-Mikrokapseln gemäß Beispiel 3</b>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Copherol® F 1300</b> Tocopherol / Tocopheryl Acetate	0,5	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	2,0	0,5	2,0
<b>Neo Heliopan® Hydro</b> Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate	3,0	-	-	3,0	-	-	2,0	-	2,0	-
<b>Neo Heliopan® 303</b> Octocrylene	-	5,0	-	-	-	4,0	5,0	-	-	10,0
<b>Neo Heliopan® BB</b> Benzophenone-3	1,5	-	-	2,0	1,5	-	-	-	2,0	-
<b>Neo Heliopan® E 1000</b> Isoamyl p-Methoxycinnamate	5,0	-	4,0	-	2,0	2,0	4,0	10,0	-	-
<b>Neo Heliopan® AV</b> Octyl Methoxycinnamate	4,0	-	4,0	3,0	2,0	3,0	4,0	-	10,0	2,0
<b>Uvinul® T 150</b> Octyl Triazone	2,0	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0	4,0	3,0	3,0	3,0
<b>Zinc Oxide</b>	-	6,0	6,0	-	4,0	-	-	-	-	5,0
<b>Titanium Dioxide</b>	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-
<b>Glycerin (86 Gew.-%ig)</b>	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

(31) W/O-Sonnenschutzcreme, (32-34) W/O-Sonnenschutzlotion, (35; 38, 40) O/W-Sonnenschutzlotion  
 (36, 37, 39) O/W-Sonnenschutzcreme

## Patentansprüche

---

1. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, daß man
  - (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
  - (b) die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
  - (c) die dispergierte Matrix mit wäßrigen Chitosanlösungen behandelt und dabei die Ölphase entfernt.
2. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, bei dem man
  - (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
  - (b) die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
  - (c) die dispergierte Matrix mit wäßrigen Chitosanlösungen behandelt und dabei die Ölphase entfernt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Gelbildner Heteropolysaccharide oder Proteine einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Heteropolysaccharide Agarosen, Agar-Agar, Pektine, Xanthane sowie deren Gemische einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Proteine Gelatine einsetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als anionische Polymere Salze der Alginsäure oder anionische Chitosanderivate einsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Wirkstoffe einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Tensiden, kosmetischen Ölen, Perlglanzwachsen, Stabilisatoren, biogenen Wirkstoffen, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmitteln, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Konservie-

rungsmitteln, Insektenrepellentien, Selbstbräunern, Parfümölen, Aromastoffen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Enzymen, Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufhellern und Farbstoffen.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Chitosane einsetzt, die ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Mikrokapseln – bezogen auf das Kapselgewicht - mit 0,1 bis 25 Gew.-% Wirkstoff belädt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei der Herstellung der Matrix Emulgatoren und/oder Viskositätsregulatoren mitverwendet.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Matrix bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 100 °C herstellt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Matrix im 2 bis 5fachen Volumen der Ölphase dispergiert.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die auf 40 bis 60 °C erwärmte Matrix in einer auf 10 bis 20 °C gekühlten Ölphase dispergiert.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die in der Ölphase dispergierte Matrix mit 0,1 bis 3 Gew.-%igen wäßrigen Chitosanlösungen behandelt.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die in der Ölphase feindispergierte Matrix bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 100 °C mit den wäßrigen Chitosanlösungen behandelt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die in der Ölphase dispergierte Matrix mit wäßrigen Chitosanlösungen wäscht und die Ölphase dabei gleichzeitig entfernt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei der Wäsche wäßrige Zubereitungen herstellt, deren Anteil an Mikrokapseln schließlich im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% liegt.
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Zubereitungen ständig rührt.
19. Verwendung von Mikrokapseln nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.
20. Verwendung von Mikrokapseln nach Anspruch 1 zur Herstellung von Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln.
21. Verwendung von Mikrokapseln nach Anspruch 1 zur Herstellung von Lebensmitteln.
22. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Mikrokapseln in Mengen von 0,1 bis 99 Gew.-% - bezogen auf die Zubereitungen – einsetzt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/001929 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/00, 9/50, C11D 17/08 (74) Anwalt: FABRY, Bernd; Cognis Deutschland GmbH, CRT-IP, Postfach 130 164, D-40551 Düsseldorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05810 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juni 2000 (23.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 99112668.1 2. Juli 1999 (02.07.1999) EP (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): PRIMACARE S.A. [ES/ES]; C./Santa Eulalia, 240, E-08902 L'Hospitalet de Llobregat (ES). Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht
- (72) Erfinder; und (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 7. November 2002
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GARCES, Jose [ES/ES]; C. Francesc Macia, 19-3-1a, E-08760 Martorell (ES). VILADOT PETIT, Josep-Luis [ES/ES]; C. Comte d'Urgell, 230-6-2a, E-08036 Barcelona (ES). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/001929 A3

(54) Title: MICROCAPSULES IV

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSELN - IV

(57) Abstract: The invention relates to microcapsules which have average diameters ranging from 0.1 to 5 mm, and which are comprised of an enclosing membrane and of a matrix containing at least one active substance. The inventive microcapsules can be obtained by: (a) preparing a matrix consisting of gel formers, anionic polymers and active substances; (b) dispersing the matrix in an oil phase, and (c) treating the dispersed matrix with aqueous chitosan solutions thus removing the oil phase.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet, (b) die Matrix in einer Ölphase dispergiert, (c) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und dabei die Ölphase entfernt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/EP 00/05810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/00 A61K9/50 C11D17/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K C08L C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 753 264 A (MAGDASSI ET AL.) 19 May 1998 (1998-05-19) column 3, line 8 - line 64	1-22
Y	FR 2 699 545 A (L'OREAL) 24 June 1994 (1994-06-24) page 4, column 36 -page 5, column 3; example C	1-22
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2000

Date of mailing of the international search report

12/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten      Application No  
PCT/EP 00/05810

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 190 (C-593), 8 May 1989 (1989-05-08) &amp; JP 01 018440 A (DAINIPPON PHARMACEUT CO LTD), 23 January 1989 (1989-01-23) abstract &amp; DATABASE WPI Week 198909 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 65806 abstract</p>	1-22
Y	<p>EP 0 237 542 A (BIOCOMPATIBLES LTD.) 23 September 1987 (1987-09-23) page 3 -page 4</p>	1-22
Y	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 February 1996 (1996-02-29) &amp; JP 07 258087 A (TOKO YAKUHHIN KOGYO KK), 9 October 1995 (1995-10-09) abstract &amp; DATABASE WPI Week 199549 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 379983 abstract</p>	1-22
A	<p>WO 98 43609 A (HENKEL) 8 October 1998 (1998-10-08) cited in the application</p>	
A	<p>US 5 089 272 A (SHIOYA ET AL.) 18 February 1992 (1992-02-18)</p>	
A	<p>US 5 855 904 A (CHUNG ET AL.) 5 January 1999 (1999-01-05)</p>	
A	<p>EP 0 152 898 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 28 August 1985 (1985-08-28)</p>	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inte: Application No  
 PCT/EP 00/05810

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5753264	A	19-05-1998	US 5518736 A AU 2573795 A EP 0772434 A WO 9600056 A	21-05-1996 19-01-1996 14-05-1997 04-01-1996
FR 2699545	A	24-06-1994	NONE	
JP 01018440	A	23-01-1989	NONE	
EP 237542	A	23-09-1987	AT 60507 T DE 3677369 D WO 8701587 A JP 63501290 T	15-02-1991 07-03-1991 26-03-1987 19-05-1988
JP 07258087	A	09-10-1995	NONE	
WO 9843609	A	08-10-1998	DE 19712978 A AU 7036598 A EP 0969807 A	01-10-1998 22-10-1998 12-01-2000
US 5089272	A	18-02-1992	NONE	
US 5855904	A	05-01-1999	CN 1131042 A EP 0806944 A JP 11509167 T WO 9613253 A	18-09-1996 19-11-1997 17-08-1999 09-05-1996
EP 152898	A	28-08-1985	CA 1254528 A DE 3575375 D JP 61189218 A US 4749620 A US 4744933 A	23-05-1989 22-02-1990 22-08-1986 07-06-1988 17-05-1988

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05810

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 A61K7/00 A61K9/50 C11D17/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 A61K C08L C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 753 264 A (MAGDASSI ET AL.) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 64	1-22
Y	FR 2 699 545 A (L'OREAL) 24. Juni 1994 (1994-06-24) Seite 4, Spalte 36 -Seite 5, Spalte 3; Beispiel C	1-22



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Lensen, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter is Aktenzeichen  
PCT/EP 00/05810

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 190 (C-593), 8. Mai 1989 (1989-05-08) & JP 01 018440 A (DAINIPPON PHARMACEUT CO LTD), 23. Januar 1989 (1989-01-23) Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 198909 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 65806 Zusammenfassung	1-22
Y	EP 0 237 542 A (BIOCOMPATIBLES LTD.) 23. September 1987 (1987-09-23) Seite 3 -Seite 4	1-22
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29. Februar 1996 (1996-02-29) & JP 07 258087 A (TOKO YAKUHI KOGYO KK), 9. Oktober 1995 (1995-10-09) Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 199549 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 379983 Zusammenfassung	1-22
A	WO 98 43609 A (HENKEL) 8. Oktober 1998 (1998-10-08) in der Anmeldung erwähnt	
A	US 5 089 272 A (SHIOYA ET AL.) 18. Februar 1992 (1992-02-18)	
A	US 5 855 904 A (CHUNG ET AL.) 5. Januar 1999 (1999-01-05)	
A	EP 0 152 898 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 28. August 1985 (1985-08-28)	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inb les Aktenzeichen

PCT/EP 00/05810

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5753264 A	19-05-1998	US 5518736 A AU 2573795 A EP 0772434 A WO 9600056 A	21-05-1996 19-01-1996 14-05-1997 04-01-1996
FR 2699545 A	24-06-1994	KEINE	
JP 01018440 A	23-01-1989	KEINE	
EP 237542 A	23-09-1987	AT 60507 T DE 3677369 D WO 8701587 A JP 63501290 T	15-02-1991 07-03-1991 26-03-1987 19-05-1988
JP 07258087 A	09-10-1995	KEINE	
WO 9843609 A	08-10-1998	DE 19712978 A AU 7036598 A EP 0969807 A	01-10-1998 22-10-1998 12-01-2000
US 5089272 A	18-02-1992	KEINE	
US 5855904 A	05-01-1999	CN 1131042 A EP 0806944 A JP 11509167 T WO 9613253 A	18-09-1996 19-11-1997 17-08-1999 09-05-1996
EP 152898 A	28-08-1985	CA 1254528 A DE 3575375 D JP 61189218 A US 4749620 A US 4744933 A	23-05-1989 22-02-1990 22-08-1986 07-06-1988 17-05-1988

## Microcapsules - IV

### **Field of the Invention**

This invention relates generally to the encapsulation of active principles and more particularly to new microcapsules, to a process for their production using various polymers and chitosans and to their use for the  
5 production of, for example, surface-active preparations.

### **Prior Art**

"Microcapsules" are understood to be spherical aggregates with a diameter of about 0.1 to about 5 mm which contain at least one solid or  
10 liquid core surrounded by at least one continuous membrane. More precisely, they are finely dispersed liquid or solid phases coated with film-forming polymers, in the production of which the polymers are deposited onto the material to be encapsulated after emulsification and coacervation or interfacial polymerization. In another process, liquid active principles are  
15 absorbed in a matrix ("microsponge") and, as microparticles, may be additionally coated with film-forming polymers. The microscopically small capsules, also known as nanocapsules, can be dried in the same way as powders. Besides single-core microcapsules, there are also multiple-core aggregates, also known as microspheres, which contain two or more cores  
20 distributed in the continuous membrane material. In addition, single-core or multiple-core microcapsules may be surrounded by an additional second, third etc. membrane. The membrane may consist of natural, semisynthetic or synthetic materials. Natural membrane materials are, for example, gum arabic, agar agar, agarose, maltodextrins, alginic acid and salts thereof, for  
25 example sodium or calcium alginate, fats and fatty acids, cetyl alcohol, collagen, chitosan, lecithins, gelatin, albumin, shellac, polysaccharides,

such as starch or dextran, polypeptides, protein hydrolyzates, sucrose and waxes. Semisynthetic membrane materials are inter alia chemically modified celluloses, more particularly cellulose esters and ethers, for example cellulose acetate, ethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, 5 hydroxypropyl methyl cellulose and carboxymethyl cellulose, and starch derivatives, more particularly starch ethers and esters. Synthetic membrane materials are, for example, polymers, such as polyacrylates, polyamides, polyvinyl alcohol or polyvinyl pyrrolidone.

Examples of known microcapsules are the following commercial 10 products (the membrane material is shown in brackets) *Hallcrest Microcapsules* (gelatin, gum arabic), *Coletica Thalaspheeres* (maritime collagen), *Lipotec Millicapseln* (alginic acid, agar agar), *Induchem Unispheres* (lactose, microcrystalline cellulose, hydroxypropylmethyl cellulose), *Unicerin C30* (lactose, microcrystalline cellulose, 15 hydroxypropylmethyl cellulose), *Kobo Glycospheres* (modified starch, fatty acid esters, phospholipids), *Softspheres* (modified agar agar) and *Kuhs Probiol Nanospheres* (phospholipids).

Reference is also made in this connection to German patent application **DE 19712978 A1** (Henkel) which describes chitosan 20 microspheres obtained by mixing chitosans or chitosan derivatives with oil components and introducing the resulting mixtures into alkalized surfactant solutions. In addition, the use of chitosan as an encapsulating material for tocopherol is known from German patent application **DE 19756452 A1** (Henkel).

25 The active principles are released from the microcapsules by mechanical, thermal, chemical or enzymatic destruction of the membrane, normally during the use of the preparations containing the microcapsules. Disadvantages in this regard are that the microcapsules do not allow controlled release of the active principles from their interior at all or only to 30 an inadequate extent and that the capsules lack stability in the presence of

surfactants, especially anionic surfactants. Accordingly, the problem addressed by the present invention was to overcome these disadvantages.

**Description of the Invention**

5           The present invention relates to microcapsules with mean diameters of 0.1 to 5 mm consisting of a membrane and a matrix containing at least one active principle and obtainable by

- 10           (a) preparing a matrix from gel formers, anionic polymers and active principles,  
             (b) dispersing the matrix in an oil phase and  
             (c) treating the dispersed matrix with aqueous chitosan solutions and removing the oil phase in the process.

15           It has surprisingly been found that the use of thermogelling natural heteropolysaccharides or proteins together with anionic polymers which form membranes in the presence of (cationic) chitosans enables new microcapsules distinguished by distinctly improved surfactant stability to be produced.

20           The present invention also relates to a process for the production of microcapsules with mean diameters of 0.1 to 5 mm consisting of a membrane and a matrix containing at least one active principle, characterized in that it comprises the steps of

- 25           (a) preparing a matrix from gel formers, anionic polymers and active principles  
             (b) dispersing the matrix in an oil phase and  
             (c) treating the dispersed matrix with aqueous chitosan solutions and removing the in phase in the process.

30

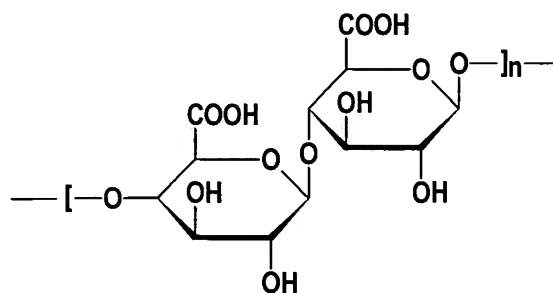


### Gel formers

In the context of the invention, preferred gel formers are substances which are capable of forming gels in aqueous solution at temperatures above 40°C. Typical examples of such gel formers are heteropoly-  
5 saccharides and proteins. Preferred thermogelling **heteropoly-saccharides** are agaroses which may be present in the form of the agar agar obtainable from red algae, even together with up to 30% by weight of non-gel-forming agaropectins. The principal constituent of agaroses are linear polysaccharides of D-galactose and 3,6-anhydro-L-galactose with  
10 alternate  $\beta$ -1,3- and  $\beta$ -1,4-glycosidic bonds. The heteropolysaccharides preferably have a molecular weight of 110,000 to 160,000 and are both odorless and tasteless. Suitable alternatives are pectins, xanthans (including xanthan gum) and mixtures thereof. Other preferred types are those which - in 1% by weight aqueous solution - still form gels that do not  
15 melt below 80°C and solidify again above 40°C. Examples from the group of thermogelling **proteins** are the various gelatines.

### Anionic polymers

Preferred anionic polymers are salts of alginic acid. The alginic acid  
20 is a mixture of carboxyl-containing polysaccharides with the following idealized monomer unit:



The average molecular weight of the alginic acid or the alginates is in the

range from 150,000 to 250,000. Salts of alginic acid and complete and partial neutralization products thereof are understood in particular to be the alkali metal salts, preferably sodium alginate ("algin") and the ammonium and alkaline earth metal salts. Mixed alginates, for example sodium/magnesium or sodium/calcium alginates, are particularly preferred. In an alternative embodiment of the invention, however, anionic chitosan derivatives, for example the carboxylation and above all succinylation products described, for example, in German patent **DE 3713099 C2** (L'Oréal) and German patent application **DE 19604180 A1** (Henkel) are also suitable for this purpose.

#### Active principles

Basically, the choice of the active principles encapsulated in the new microcapsules is not critical. They are preferably substances which are only released by mechanical destruction of the microcapsules. In cases such as these, the function of the microcapsules is to prevent contact between the surrounding environment and the active principle and, hence, chemical reaction and degradation. It may be that the encapsulated substances are not to be released at all and merely serve the purpose of providing the preparation with an aesthetic appearance. This often applies, for example, to dyes. It is of course clear that these forms of use may also exist alongside one another. More particularly, it is possible for example to encapsulate a perfume to be subsequently released together with a pigment which provides the capsule with a particular appearance.

#### Active principles for cosmetic and pharmaceutical applications

Typical examples of active principles used in cosmetic and pharmaceutical preparations are surfactants, cosmetic oils, pearling waxes, stabilizers, biogenic agents, vitamins, deodorants, antiperspirants, antidandruff agents, UV protection factors, antioxidants, preservatives,

insect repellents, self-tanning agents, tyrosine inhibitors (depigmenting agents), perfume oils and dyes.

Anionic, nonionic, cationic and/or amphoteric or zwitterionic surfactants may be encapsulated as surfactants. Typical examples of

5 **anionic surfactants** are soaps, alkyl benzenesulfonates, alkanesulfonates, olefin sulfonates, alkylether sulfonates, glycerol ether sulfonates,  $\alpha$ -methyl ester sulfonates, sulfofatty acids, alkyl sulfates, fatty alcohol ether sulfates, glycerol ether sulfates, fatty acid ether sulfates, hydroxy mixed ether sulfates, monoglyceride (ether) sulfates, fatty acid amide (ether) sulfates,

10 mono- and dialkyl sulfosuccinates, mono- and dialkyl sulfosuccinamates, sulfotriglycerides, amide soaps, ether carboxylic acids and salts thereof, fatty acid isethionates, fatty acid sarcosinates, fatty acid taurides, N-acylamino acids such as, for example, acyl lactylates, acyl tartrates, acyl glutamates and acyl aspartates, alkyl oligoglucoside sulfates, protein fatty

15 acid condensates (particularly wheat-based vegetable products) and alkyl (ether) phosphates. If the anionic surfactants contain polyglycol ether chains, they may have a conventional homolog distribution although they preferably have a narrow-range homolog distribution. Typical examples of

**nonionic surfactants** are fatty alcohol polyglycol ethers, alkylphenol

20 polyglycol ethers, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amide polyglycol ethers, fatty amine polyglycol ethers, alkoxylated triglycerides, mixed ethers and mixed formals, optionally partly oxidized alk(en)yl oligoglycosides or glucuronic acid derivatives, fatty acid-N-alkyl glucamides, protein hydrolyzates (particularly wheat-based vegetable products), polyol fatty

25 acid esters, sugar esters, sorbitan esters, polysorbates and amine oxides. If the nonionic surfactants contain polyglycol ether chains, they may have a conventional homolog distribution, although they preferably have a narrow-range homolog distribution. Typical examples of **cationic surfactants** are quaternary ammonium compounds, for example dimethyl distearyl

ammonium chloride, and esterquats, more particularly quaternized fatty acid trialkanolamine ester salts. Typical examples of **amphoteric or zwitterionic surfactants** are alkylbetaines, alkylamidobetaines, amino-propionates, aminoglycinates, imidazolinium betaines and sulfobetaines.

- 5 The surfactants mentioned are all known compounds. Information on their structure and production can be found in relevant synoptic works, cf. for example J. Falbe (ed.), "**Surfactants in Consumer Products**", Springer Verlag, Berlin, 1987, pages 54 to 124 or J. Falbe (ed.), "**Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive (Catalysts, Surfactants and Mineral Oil**  
10 **Additives)**", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, pages 123-217.

Suitable **cosmetic oils** are, for example, Guerbet alcohols based on fatty alcohols containing 6 to 18 and preferably 8 to 10 carbon atoms, esters of linear C<sub>6-22</sub> fatty acids with linear C<sub>6-22</sub> fatty alcohols, esters of branched C<sub>6-13</sub> carboxylic acids with linear C<sub>6-22</sub> fatty alcohols such as, for  
15 example, myristyl myristate, myristyl palmitate, myristyl stearate, myristyl isostearate, myristyl oleate, myristyl behenate, myristyl erucate, cetyl myristate, cetyl palmitate, cetyl stearate, cetyl isostearate, cetyl oleate, cetyl behenate, cetyl erucate, stearyl myristate, stearyl palmitate, stearyl stearate, stearyl isostearate, stearyl oleate, stearyl behenate, stearyl  
20 erucate, isostearyl myristate, isostearyl palmitate, isostearyl stearate, isostearyl isostearate, isostearyl oleate, isostearyl behenate, isostearyl oleate, oleyl myristate, oleyl palmitate, oleyl stearate, oleyl isostearate, oleyl oleate, oleyl behenate, oleyl erucate, behenyl myristate, behenyl palmitate, behenyl stearate, behenyl isostearate, behenyl oleate, behenyl  
25 behenate, behenyl erucate, erucyl myristate, erucyl palmitate, erucyl stearate, erucyl isostearate, erucyl oleate, erucyl behenate and erucyl erucate. Also suitable are esters of linear C<sub>6-22</sub> fatty acids with branched alcohols, more particularly 2-ethyl hexanol, esters of hydroxycarboxylic acids with linear or branched C<sub>6-22</sub> fatty alcohols, more especially Dioctyl  
30 Malate, esters of linear and/or branched fatty acids with polyhydric alcohols

(for example propylene glycol, dimer diol or trimer triol) and/or Guerbet alcohols, triglycerides based on C<sub>6-10</sub> fatty acids, liquid mono/di/triglyceride mixtures based on C<sub>6-18</sub> fatty acids, esters of C<sub>6-22</sub> fatty alcohols and/or Guerbet alcohols with aromatic carboxylic acids, more particularly benzoic acid, esters of C<sub>2-12</sub> dicarboxylic acids with linear or branched alcohols containing 1 to 22 carbon atoms or polyols containing 2 to 10 carbon atoms and 2 to 6 hydroxyl groups, vegetable oils, branched primary alcohols, substituted cyclohexanes, linear and branched C<sub>6-22</sub> fatty alcohol carbonates, Guerbet carbonates, esters of benzoic acid with linear and/or branched C<sub>6-22</sub> alcohols (for example Finsolv® TN), linear or branched, symmetrical or nonsymmetrical dialkyl ethers containing 6 to 22 carbon atoms per alkyl group, ring opening products of epoxidized fatty acid esters with polyols, silicone oils and/or aliphatic or naphthenic hydrocarbons, for example squalane, squalene or dialkyl cyclohexanes.

Suitable **pearlizing waxes** are, for example, alkylene glycol esters, especially ethylene glycol distearate; fatty acid alkanolamides, especially cocofatty acid diethanolamide; partial glycerides, especially stearic acid monoglyceride; esters of polybasic, optionally hydroxysubstituted carboxylic acids with fatty alcohols containing 6 to 22 carbon atoms, especially long-chain esters of tartaric acid; fatty compounds, such as for example fatty alcohols, fatty ketones, fatty aldehydes, fatty ethers and fatty carbonates which contain in all at least 24 carbon atoms, especially laurone and distearylether; fatty acids, such as stearic acid, hydroxystearic acid or behenic acid, ring opening products of olefin epoxides containing 12 to 22 carbon atoms with fatty alcohols containing 12 to 22 carbon atoms and/or polyols containing 2 to 15 carbon atoms and 2 to 10 hydroxyl groups and mixtures thereof.

Metal salts of fatty acids such as, for example, magnesium, aluminium and/or zinc stearate or ricinoleate may be used as **stabilizers**.

In the context of the invention, **biogenic agents** are, for example,

tocopherol, tocopherol acetate, tocopherol palmitate, ascorbic acid, deoxyribonucleic acid, retinol, bisabolol, allantoin, phytantriol, panthenol, AHA acids, koji acid, amino acids, ceramides, pseudoceramides, essential oils, plant extracts and vitamin complexes.

5           Cosmetic **deodorants** counteract, mask or eliminate body odors. Body odors are formed through the action of skin bacteria on apocrine perspiration which results in the formation of unpleasant-smelling degradation products. Accordingly, deodorants contain active principles which act as germ inhibitors, enzyme inhibitors, odor absorbers or odor  
10   maskers.

          Basically, suitable **germ inhibitors** are any substances which act against gram-positive bacteria such as, for example, 4-hydroxybenzoic acid and salts and esters thereof, N-(4-chlorophenyl)-N'-(3,4-dichlorophenyl)-urea, 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenylether (triclosan), 4-chloro-3,5-  
15   dimethylphenol, 2,2'-methylene-bis-(6-bromo-4-chlorophenol), 3-methyl-4-(1-methylethyl)-phenol, 2-benzyl-4-chlorophenol, 3-(4-chlorophenoxy)-propane-1,2-diol, 3-iodo-2-propinyl butyl carbamate, chlorhexidine, 3,4,4'-trichlorocarbanilide (TTC), antibacterial perfumes, thymol, thyme oil, eugenol, clove oil, menthol, mint oil, farnesol, phenoxyethanol, glycerol  
20   monolaurate (GML), diglycerol monocaprates (DMC), salicylic acid-N-alkylamides such as, for example, salicylic acid-n-octyl amide or salicylic acid-n-decyl amide.

          Suitable **enzyme inhibitors** are, for example, esterase inhibitors. Esterase inhibitors are preferably trialkyl citrates, such as trimethyl citrate, tripropyl citrate, triisopropyl citrate, tributyl citrate and, in particular, triethyl  
25   citrate (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG). Esterase inhibitors inhibit enzyme activity and thus reduce odor formation. Other esterase inhibitors are sterol sulfates or phosphates such as, for example, lanosterol, cholesterol, campesterol, stigmasterol and sitosterol sulfate or  
30   phosphate, dicarboxylic acids and esters thereof, for example glutaric acid,

glutaric acid monoethyl ester, glutaric acid diethyl ester, adipic acid, adipic acid monoethyl ester, adipic acid diethyl ester, malonic acid and malonic acid diethyl ester, hydroxycarboxylic acids and esters thereof, for example citric acid, malic acid, tartaric acid or tartaric acid diethyl ester, and zinc  
5 glycinate.

Suitable **odor absorbers** are substances which are capable of absorbing and largely retaining the odor-forming compounds. They reduce the partial pressure of the individual components and thus also reduce the rate at which they spread. An important requirement in this regard is that  
10 perfumes must remain unimpaired. Odor absorbers are not active against bacteria. They contain, for example, a complex zinc salt of ricinoleic acid or special perfumes of largely neutral odor known to the expert as "fixateurs" such as, for example, extracts of labdanum or styrax or certain abietic acid derivatives as their principal component. Odor maskers are  
15 perfumes or perfume oils which, besides their odor-masking function, impart their particular perfume note to the deodorants. Suitable perfume oils are, for example, mixtures of natural and synthetic fragrances. Natural fragrances include the extracts of blossoms, stems and leaves, fruits, fruit peel, roots, woods, herbs and grasses, needles and branches, resins and  
20 balsams. Animal raw materials, for example civet and beaver, may also be used. Typical synthetic perfume compounds are products of the ester, ether, aldehyde, ketone, alcohol and hydrocarbon type. Examples of perfume compounds of the ester type are benzyl acetate, p-tert.butyl cyclohexylacetate, linalyl acetate, phenyl ethyl acetate, linalyl benzoate,  
25 benzyl formate, allyl cyclohexyl propionate, styryl propionate and benzyl salicylate. Ethers include, for example, benzyl ethyl ether while aldehydes include, for example, the linear alkanals containing 8 to 18 carbon atoms, citral, citronellal, citronellyloxyacetaldehyde, cyclamen aldehyde, hydroxy-citronellal, lilyal and bourgeonal. Examples of suitable ketones are the  
30 ionones and methyl cedryl ketone. Suitable alcohols are anethol, citronellol,

eugenol, isoeugenol, geraniol, linalool, phenylethyl alcohol and terpineol. The hydrocarbons mainly include the terpenes and balsams. However, it is preferred to use mixtures of different perfume compounds which, together, produce an agreeable fragrance. Other suitable perfume oils are essential oils of relatively low volatility which are mostly used as aroma components. Examples are sage oil, camomile oil, clove oil, melissa oil, mint oil, cinnamon leaf oil, lime-blossom oil, juniper berry oil, vetiver oil, olibanum oil, galbanum oil, ladanum oil and lavandin oil. The following are preferably used either individually or in the form of mixtures: bergamot oil, dihydromyrcenol, linal, lylal, citronellol, phenylethyl alcohol,  $\alpha$ -hexylcinnamaldehyde, geraniol, benzyl acetone, cyclamen aldehyde, linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, indole, hedione, sandelice, citrus oil, mandarin oil, orange oil, allylamyl glycolate, cyclovertal, lavandin oil, clary oil,  $\beta$ -damascone, geranium oil bourbon, cyclohexyl salicylate, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, evernyl, iraldein gamma, phenylacetic acid, geranyl acetate, benzyl acetate, rose oxide, romilat, irotyl and floramat.

**Antiperspirants** reduce perspiration and thus counteract underarm wetness and body odor by influencing the activity of the eccrine sweat glands. Aqueous or water-free antiperspirant formulations typically contain the following ingredients:

- astringent active principles,
- oil components,
- 25 ➤ nonionic emulsifiers,
- co-emulsifiers,
- consistency factors,
- auxiliaries in the form of, for example, thickeners or complexing agents and/or



- nonaqueous solvents such as, for example, ethanol, propylene glycol and/or glycerol.

Suitable astringent active principles of antiperspirants are, above all,  
5 salts of aluminium, zirconium or zinc. Suitable antihydrotic agents of this type are, for example, aluminium chloride, aluminium chlorohydrate, aluminium dichlorohydrate, aluminium sesquichlorohydrate and complex compounds thereof, for example with 1,2-propylene glycol, aluminium hydroxyallantoinate, aluminium chloride tartrate, aluminium zirconium  
10 trichlorohydrate, aluminium zirconium tetrachlorohydrate, aluminium zirconium pentachlorohydrate and complex compounds thereof, for example with amino acids, such as glycine. Oil-soluble and water-soluble auxiliaries typically encountered in antiperspirants may also be present in relatively small amounts. Oil-soluble auxiliaries such as these include, for  
15 example,

- inflammation-inhibiting, skin-protecting or pleasant-smelling essential oils,
- synthetic skin-protecting agents and/or
- 20 ➤ oil-soluble perfume oils.

Typical water-soluble additives are, for example, preservatives, water-soluble perfumes, pH adjusters, for example buffer mixtures, water-soluble thickeners, for example water-soluble natural or synthetic polymers  
25 such as, for example, xanthan gum, hydroxyethyl cellulose, polyvinyl pyrrolidone or high molecular weight polyethylene oxides.

Suitable **antidandruff agents** are climbazol, octopirox, ketoconazole and zinc pyrithione.

Examples of **UV protection factors** are organic substances (light  
30 filters) which are liquid or crystalline at room temperature and which are

capable of absorbing ultraviolet radiation and of releasing the energy absorbed in the form of longer-wave radiation, for example heat. UV-B filters can be oil-soluble or water-soluble. The following are examples of oil-soluble substances:

- 5
- & 3-benzylidene camphor or 3-benzylidene norcamphor and derivatives thereof, for example 3-(4-methylbenzylidene)-camphor, as described in **EP 0693471 B1**;
  - & 4-aminobenzoic acid derivatives, preferably 4-(dimethylamino)-benzoic acid-2-ethylhexyl ester, 4-(dimethylamino)-benzoic acid-2-octyl ester and 4-(dimethylamino)-benzoic acid amyl ester;
  - 10 & esters of cinnamic acid, preferably 4-methoxycinnamic acid-2-ethylhexyl ester, 4-methoxycinnamic acid propyl ester, 4-methoxycinnamic acid isoamyl ester, 2-cyano-3,3-phenylcinnamic acid-2-ethylhexyl ester (Octocrylene);
  - 15 & esters of salicylic acid, preferably salicylic acid-2-ethylhexyl ester, salicylic acid-4-isopropylbenzyl ester, salicylic acid homomenthyl ester;
  - & derivatives of benzophenone, preferably 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone;
  - 20 & esters of benzalmalonic acid, preferably 4-methoxybenzalmalonic acid di-2-ethylhexyl ester;
  - & triazine derivatives such as, for example, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazine and Octyl Triazone, as described in **EP 0 818 450 A1**, or Dioctyl Butamido Triazine (Uvasorb® HEB);
  - 25 & propane-1,3-diones such as, for example, 1-(4-tert.butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propane-1,3-dione;
  - & ketotricyclo(5.2.1.0)decane derivatives, as described in **EP 0 694 521 B1**.

Suitable water-soluble substances are

- 5      & 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid and alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium and glucammonium salts thereof;
- & sulfonic acid derivatives of benzophenones, preferably 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid and salts thereof;
- 10     & sulfonic acid derivatives of 3-benzylidene camphor such as, for example, 4-(2-oxo-3-bornylidenemethyl)-benzene sulfonic acid and 2-methyl-5-(2-oxo-3-bornylidene)-sulfonic acid and salts thereof.

Typical UV-A filters are, in particular, derivatives of benzoyl methane such as, for example 1-(4'-tert.butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propane-15 1,3-dione, 4-tert-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane (Parsol 1789), 1-phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propane-1,3-dione and the enamine compounds described in **DE 19712033 A1** (BASF). The UV-A and UV-B filters may of course also be used in the form of mixtures. Besides the soluble substances mentioned, insoluble pigments, i.e. finely dispersed 20 metal oxides or salts, may also be used for this purpose. Examples of suitable metal oxides are, in particular, zinc oxide and titanium dioxide and also oxides of iron, zirconium, silicon, manganese, aluminium and cerium and mixtures thereof. Silicates (talcum), barium sulfate and zinc stearate may be used as salts. The oxides and salts are used in the form of the 25 pigments for skin-care and skin-protecting emulsions and decorative cosmetics. The particles should have an average diameter of less than 100 nm, preferably from 5 to 50 nm and more preferably from 15 to 30 nm. They may be spherical in shape although ellipsoidal particles or other non-spherical particles may also be used. The pigments may also be surface-

treated, i.e. hydrophilicized or hydrophobicized. Typical examples are coated titanium dioxides such as, for example, Titandioxid T 805 (Degussa) or Eusolex® T2000 (Merck). Suitable hydrophobic coating materials are, above all, silicones and particularly trialkoxyoctyl silanes or simethicones.

- 5 So-called micro- or nanopigments are preferably used in sun protection products. Micronized zinc oxide is preferably used. Other suitable UV filters can be found in P. Finkel's review in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)**.

- Besides the two above-mentioned groups of primary protection
- 10 factors, secondary protection factors of the **antioxidant** type may also be used. Secondary sun protection factors of the antioxidant type interrupt the photochemical reaction chain which is initiated when UV rays penetrate into the skin. Typical examples of suitable antioxidants are amino acids (for example glycine, histidine, tyrosine, tryptophane) and derivatives thereof,
- 15 imidazoles (for example urocanic acid) and derivatives thereof, peptides, such as D,L-carnosine, D-carnosine, L-carnosine and derivatives thereof (for example anserine), carotinoids, carotenes (for example  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene, lycopene) and derivatives thereof, chlorogenic acid and derivatives thereof, liponic acid and derivatives thereof (for example
- 20 dihydroliponic acid), aurothioglucose, propylthiouracil and other thiols (for example thioredoxine, glutathione, cysteine, cystine, cystamine and glycosyl, N-acetyl, methyl, ethyl, propyl, amyl, butyl and lauryl, palmitoyl, oleyl,  $\gamma$ -linoleyl, cholesteryl and glyceryl esters thereof) and their salts, dilaurylthiodipropionate, distearylthiodipropionate, thiodipropionic acid and
- 25 derivatives thereof (esters, ethers, peptides, lipids, nucleotides, nucleosides and salts) and sulfoximine compounds (for example butionine sulfoximines, homocysteine sulfoximine, butionine sulfones, penta-, hexa- and hepta-thionine sulfoximine) in very small compatible dosages (for example pmole to  $\mu$ mole/kg), also (metal) chelators (for example  $\alpha$ -

hydroxyfatty acids, palmitic acid, phytic acid, lactoferrine),  $\alpha$ -hydroxy acids (for example citric acid, lactic acid, malic acid), humic acid, bile acid, bile extracts, bilirubin, biliverdin, EDTA, EGTA and derivatives thereof, unsaturated fatty acids and derivatives thereof (for example  $\gamma$ -linolenic acid, 5 linoleic acid, oleic acid), folic acid and derivatives thereof, ubiquinone and ubiquinol and derivatives thereof, vitamin C and derivatives thereof (for example ascorbyl palmitate, Mg ascorbyl phosphate, ascorbyl acetate), tocopherols and derivatives (for example vitamin E acetate), vitamin A and derivatives (vitamin A palmitate) and coniferyl benzoate of benzoin resin, 10 rutinic acid and derivatives thereof,  $\alpha$ -glycosyl rutin, ferulic acid, furfurylidene glucitol, carnosine, butyl hydroxytoluene, butyl hydroxyanisole, nordihydroguaiac resin acid, nordihydroguaiaretic acid, trihydroxybutyrophenone, uric acid and derivatives thereof, mannose and derivatives thereof, Superoxid-Dismutase, zinc and derivatives thereof (for 15 example ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), selenium and derivatives thereof (for example selenium methionine), stilbenes and derivatives thereof (for example stilbene oxide, trans-stilbene oxide) and derivatives of these active principles suitable for the purposes of the invention (salts, esters, ethers, sugars, nucleotides, nucleosides, peptides and lipids).

20 Suitable **preservatives** are, for example, phenoxyethanol, formaldehyde solution, parabens, pentanediol or sorbic acid and the other classes of compounds listed in Appendix 6, Parts A and B of the Kosmetikverordnung (ACosmetics Directive $\equiv$ ). Suitable **insect repellents** are N,N-diethyl-m-toluamide, pentane-1,2-diol or Ethyl Butylacetyl- 25 aminopropionate. A suitable **self-tanning agent** is dihydroxyacetone. **Tyrosine inhibitors**, which prevent the formation of melanin and are used in depigmenting formulations, are for example arbutin, koji acid, coumaric acid and ascorbic acid (vitamin C)

Suitable **perfume oils** are mixtures of natural and synthetic

perfumes. Natural perfumes include the extracts of blossoms (lily, lavender, rose, jasmine, neroli, ylang-ylang), stems and leaves (geranium, patchouli, petitgrain), fruits (anise, coriander, caraway, juniper), fruit peel (bergamot, lemon, orange), roots (nutmeg, angelica, celery, cardamon, costus, iris, calmus), woods (pinewood, sandalwood, guaiac wood, cedarwood, rosewood), herbs and grasses (tarragon, lemon grass, sage, thyme), needles and branches (spruce, fir, pine, dwarf pine), resins and balsams (galbanum, elemi, benzoin, myrrh, olibanum, opoponax). Animal raw materials, for example civet and beaver, may also be used. Typical synthetic perfume compounds are products of the ester, ether, aldehyde, ketone, alcohol and hydrocarbon type. Examples of perfume compounds of the ester type are benzyl acetate, phenoxyethyl isobutyrate, p-tert.butyl cyclohexylacetate, linalyl acetate, dimethyl benzyl carbonyl acetate, phenyl ethyl acetate, linalyl benzoate, benzyl formate, ethylmethyl phenyl glycinate, allyl cyclohexyl propionate, styrallyl propionate and benzyl salicylate. Ethers include, for example, benzyl ethyl ether while aldehydes include, for example, the linear alkanals containing 8 to 18 carbon atoms, citral, citronellal, citronellyloxyacetaldehyde, cyclamen aldehyde, hydroxycitronellal, lilyal and bourgeonal. Examples of suitable ketones are the ionones,  $\alpha$ -isomethylionone and methyl cedryl ketone. Suitable alcohols are anethol, citronellol, eugenol, isoeugenol, geraniol, linalool, phenylethyl alcohol and terpineol. The hydrocarbons mainly include the terpenes and balsams. However, it is preferred to use mixtures of different perfume compounds which, together, produce an agreeable fragrance. Other suitable perfume oils are essential oils of relatively low volatility which are mostly used as aroma components. Examples are sage oil, camomile oil, clove oil, melissa oil, mint oil, cinnamon leaf oil, lime-blossom oil, juniper berry oil, vetiver oil, olibanum oil, galbanum oil, ladanum oil and lavandin oil. The following are preferably used either individually or in the

form of mixtures: bergamot oil, dihydromyrcenol, lilial, lyral, citronellol, phenylethyl alcohol,  $\alpha$ -hexylcinnamaldehyde, geraniol, benzyl acetone, cyclamen aldehyde, linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, indole, hedione, sandelice, citrus oil, mandarin oil, orange oil, allylamyl glycolate, cyclovertal, lavendin oil, clary oil,  $\beta$ -damascone, geranium oil bourbon, cyclohexyl salicylate, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, evernyl, iraldein gamma, phenylacetic acid, geranyl acetate, benzyl acetate, rose oxide, romillat, irotyl and floramat.

Suitable **dyes** are any of the substances suitable and approved for cosmetic purposes as listed, for example, in the publication **AKosmetische Färbemittel** of the **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, pages 81 to 106**. These active principles may also be present in the capsules solely for aesthetic reasons, i.e are not intended for controlled release.

15

#### Active principles for detergent applications

Where microcapsules are used in the field of detergents, particularly laundry detergents, it is again desirable to prevent the various ingredients from coming into contact with one another. Thus, it is appropriate to encapsulate chemically sensitive substances, such as perfume oils or optical brighteners for example, in order to safeguard their activity, for example in chlorine or peroxide bleach liquors, even in the event of prolonged storage. However, use is also made of the fact that the bleaching of textiles generally takes place during rather than at the beginning of the washing process, the release delayed by mechanical action on the microcapsules ensuring that the bleaching agents develop their full effect at the right time. Accordingly, active principles to be encapsulated for detergent applications include, above all, bleaching agents, bleach activators, enzymes, redeposition inhibitors, optical

brighteners and (chlorine- and peroxide-stable) perfumes and dyes.

Among the compounds yielding hydrogen peroxide in water which are used as **bleaching agents**, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are particularly important. Other suitable bleaching  
5 agents are, for example, peroxy carbonate, citrate perhydrates and salts of peracids, such as perbenzoates, peroxyphthalates or diperoxydodecanedioic acid. They are normally used in quantities of 8 to 25% by weight. Sodium perborate monohydrate is preferred and is used in quantities of 10 to 20% by weight and preferably in quantities of 10 to 15% by weight. By  
10 virtue of its ability to bind free water to form the tetrahydrate, it contributes towards increasing the stability of the detergent.

Examples of suitable **bleach activators** are N-acyl and O-acyl compounds which form organic peracids with hydrogen peroxide, preferably N,N'-tetraacylated diamines, also carboxylic anhydrides and  
15 esters of polyols, such as glucose pentaacetate. The bleach activator content of bleach-containing compositions is in the usual range, i.e. preferably between 1 and 10% by weight and more preferably between 3 and 8% by weight. Particularly preferred bleach activators are N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine and 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-  
20 triazine.

Suitable **enzymes** are those from the class of proteases, lipases, amylases, cellulases and mixtures thereof. Enzymes obtained from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* and *Streptomyces griseus*, are particularly suitable. Proteases of the  
25 subtilisin type are preferably used, proteases obtained from *Bacillus lentus* being particularly preferred. They may be used in quantities of about 0.2 to about 2% by weight. The enzymes may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in membrane materials to protect them against premature decomposition. In addition to the monohydric and polyhydric alcohols and  
30 the phosphonates, the compositions may contain other enzyme stabilizers.



For example, 0.5 to 1% by weight of sodium formate may be used. It is also possible to use proteases which are stabilized with soluble calcium salts and which have a calcium content of preferably about 1.2% by weight, based on the enzyme. However, it is of particular advantage to use boron compounds, for example boric acid, boron oxide, borax and other alkali metal borates, such as the salts of orthoboric acid ( $H_3BO_3$ ), metaboric acid ( $HBO_2$ ) and pyroboric acid (tetraboric acid  $H_2B_4O_7$ ).

Suitable **redeposition inhibitors** are water-soluble, generally organic colloids, for example the water-soluble salts of polymeric carboxylic acids, glue, gelatine, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. Soluble starch preparations and other starch products than those mentioned above, for example degraded starch, aldehyde starches, etc., may also be used. Polyvinyl pyrrolidone is also suitable. However, cellulose ethers, such as carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose, and mixed ethers, such as methyl hydroxyethyl cellulose, methyl hydroxypropyl cellulose, methyl carboxymethyl cellulose and mixtures thereof, and polyvinyl pyrrolidone are also preferably used, for example in quantities of 0.1 to 99% by weight and preferably 1 to 5% by weight, based on the composition.

Derivatives of diaminostilbene disulfonic acid or alkali metal salts thereof may be used as **optical brighteners**. Suitable optical brighteners are, for example, salts of 4,4'-bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)-stilbene-2,2'-disulfonic acid or compounds of similar structure which, instead of the morpholino group, contain a diethanolamino group, a methylamino group, an anilino group or a 2-methoxyethylamino group. Brighteners of the substituted diphenyl styryl type, for example alkali metal salts of 4,4'-bis-(2-sulfostyryl)-diphenyl, 4,4'-bis-(4-chloro-3-sulfostyryl)-diphenyl or 4-(4-chlorostyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyl, may also be

present. Mixtures of the brighteners mentioned above may also be used. A particularly preferred dye is Tinolux® (a product of Ciba-Geigy).

Examples of **perfumes stable to active chlorine** are: citronellol (3,7-dimethyl-6-octen-1-ol), dimethyl octanol (3,7-dimethyl-1-octanol),  
5 hydroxycitronellol (3,7-dimethyloctane-1,7-diol), mugol (3,7-dimethyl-4,6-octatrien-3-ol), myrcenol (2-methyl-6-methylene-7-octen-2-ol), terpinolene (p-mentho-1,4-(8)-diene), ethyl-2-methyl butyrate, phenyl propyl alcohol, galaxolide (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl cyclopental-2-benzopyran), tonalide (7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl tetrahydronaphtha-  
10 lene), rose oxide, linalol oxide, 2,6-dimethyl-3-octanol, tetrahydroethyl linalool, tetrahydroethyl linalyl acetate, o-sec.-butyl cyclohexyl acetate and isolone diphorenepoxide and also isoborneal, dihydroterpineol, isobornyl acetate, dihydroterpenyl acetate). Other suitable perfumes are the substances mentioned columns 3 and 4 of European patent application **EP**  
15 **0622451 A1** (Procter & Gamble).

Besides inorganic types, such as iron or bismuth oxides for example, suitable **pigments** are, above all, green chlorophthalocyanines (Pigmosol® Grün, Hostaphine® Grün), yellow Solar Yellow BG 300 (Sandoz), blue chlorophthalocyanine (Hostaphine® Blau) or Cosmenyl® Blau.

20

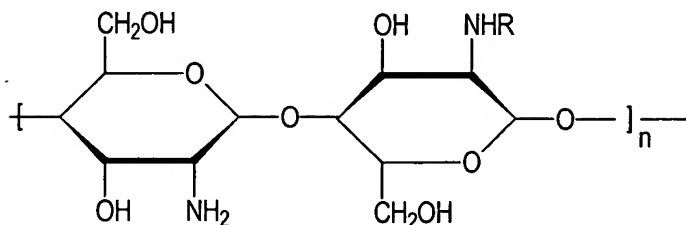
#### Oil phase

The oil phase in which the matrix is finely dispersed may be formed by any of the cosmetic oil components mentioned above under the heading "active principles". It is preferably a paraffin or vegetable oil, the oil phase  
25 normally making up 2 to 5 times the volume of the matrix.

#### Chitosans

The function of the negatively charged chitosans is to form membranes with the anionic polymers. Chitosans are biopolymers which  
30 belong to the group of hydrocolloids. Chemically, they are partly

deacetylated chitins differing in their molecular weights which contain the following – idealized – monomer unit:



- 5 In contrast to most hydrocolloids, which are negatively charged at biological pH values, chitosans are cationic biopolymers under these conditions. The positively charged chitosans are capable of interacting with oppositely charged surfaces and are therefore used in cosmetic hair-care and body-care products and pharmaceutical preparations (cf. **Ullmann's**
- 10 **Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, pages 231-332). Overviews of this subject have also been published, for example, by B. Gesslein et al. in **HAPPI** 27, 57 (1990), O. Skaugrud in **Drug Cosm. Ind.** 148, 24 (1991) and E. Onsoyen et al. in **Seifen-Öle-Fette-Wachse** 117, 633 (1991). Chitosans are produced from
- 15 chitin, preferably from the shell residues of crustaceans which are available in large quantities as inexpensive raw materials. In a process described for the first time by Hackmann et al., the chitin is normally first deproteinized by addition of bases, demineralized by addition of mineral acids and, finally, deacetylated by addition of strong bases, the molecular weights being
- 20 distributed over a broad spectrum. Corresponding processes are known, for example, from **Makromol. Chem.** 177, 3589 (1976) or French patent application **FR 2701266 A**. Preferred types are those which are disclosed in German patent applications **DE 4442987 A1** and **DE 19537001 A1** (Henkel) and which have an average molecular weight of 10,000 to
- 25 500,000 dalton or 800,000 to 1,200,000 dalton and/or a Brookfield viscosity (1% by weight in glycolic acid) below 5,000 mPas, a degree of

deacetylation of 80 to 88% and an ash content of less than 0.3% by weight. In the interests of better solubility in water, the chitosans are generally used in the form of their salts, preferably as glycolates.

## 5 Production process

To produce the new microcapsules, a 1 to 10 and preferably 2 to 5% by weight aqueous solution of the gel former, preferably agar agar, is normally prepared and heated under reflux. A second aqueous solution containing the anionic polymers in quantities of 0.1 to 2 and preferably 0.25 to 0.5% by weight and the active principle in quantities of 0.1 to 25 and preferably 0.25 to 10% by weight is added in the boiling heat, preferably at 80 to 100°C; this mixture is called the matrix. Accordingly, the charging of the microcapsules with active principles may also comprise 0.1 to 25% by weight, based on the weight of the capsules. If desired, water-insoluble constituents, for example inorganic pigments, may also be added at this stage to adjust viscosity, generally in the form of aqueous or aqueous/alcoholic dispersions. In addition, to emulsify or disperse the active principles, it can be useful to add emulsifiers and/or solubilizers to the matrix.

Suitable **emulsifiers** are, for example, nonionic surfactants from at least one of the following groups:

- & products of the addition of 2 to 30 moles of ethylene oxide and/or 0 to 5 moles of propylene oxide onto linear C<sub>8-22</sub> fatty alcohols, C<sub>12-22</sub> fatty acids and alkyl phenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group and alkylamines containing 8 to 22 carbon atoms in the alkyl group;
- & alkyl and/or alkenyl oligoglycosides containing 8 to 22 carbon atoms in the alkyl group and ethoxylated analogs thereof;

- & addition products of 1 to 15 moles of ethylene oxide with castor oil and/or hydrogenated castor oil;
- & addition products of 15 to 60 moles of ethylene oxide with castor oil and/or hydrogenated castor oil;
- 5 & partial esters of glycerol and/or sorbitan with unsaturated, linear or saturated, branched fatty acids containing 12 to 22 carbon atoms and/or hydroxycarboxylic acids containing 3 to 18 carbon atoms and addition products thereof with 1 to 30 moles of ethylene oxide;
- & partial esters of polyglycerol (average degree of self-condensation 2  
10 to 8), polyethylene glycol (molecular weight 400 to 5000), trimethylolpropane, pentaerythritol, sugar alcohols (for example sorbitol), alkyl glucosides (for example methyl glucoside, butyl glucoside, lauryl glucoside) and polyglucosides (for example cellulose) with saturated and/or unsaturated, linear or branched fatty  
15 acids containing 12 to 22 carbon atoms and/or hydroxycarboxylic acids containing 3 to 18 carbon atoms and addition products thereof with 1 to 30 moles of ethylene oxide;
- & mixed esters of pentaerythritol, fatty acids, citric acid and fatty alcohol according to **DE-PS 11 65 574** and/or mixed esters of fatty  
20 acids containing 6 to 22 carbon atoms, methyl glucose and polyols, preferably glycerol or polyglycerol,
- & mono-, di- and trialkyl phosphates and mono-, di- and/or tri-PEG-alkyl phosphates and salts thereof,
- & wool wax alcohols,
- 25 & polysiloxane/polyalkyl/polyether copolymers and corresponding derivatives,
- & polyalkylene glycols and
- & glycerol carbonate.

The **addition products of ethylene oxide and/or propylene oxide** with fatty alcohols, fatty acids, alkylphenols or with castor oil are known commercially available products. They are homolog mixtures of which the average degree of alkoxylation corresponds to the ratio between the quantities of ethylene oxide and/or propylene oxide and substrate with which the addition reaction is carried out. C<sub>12/18</sub> fatty acid monoesters and diesters of addition products of ethylene oxide with glycerol are known as refatting agents for cosmetic formulations from **DE-PS 20 24 051**.

**Alkyl and/or alkenyl oligoglycosides**, their production and their use are known from the prior art. They are produced in particular by reacting glucose or oligosaccharides with primary alcohols containing 8 to 18 carbon atoms. So far as the glucoside unit is concerned, both monoglycosides in which a cyclic sugar unit is attached to the fatty alcohol by a glycoside bond and oligomeric glycosides with a degree of oligomerization of preferably up to about 8 are suitable. The degree of oligomerization is a statistical mean value on which the homolog distribution typical of such technical products is based.

Typical examples of suitable **partial glycerides** are hydroxystearic acid monoglyceride, hydroxystearic acid diglyceride, isostearic acid monoglyceride, isostearic acid diglyceride, oleic acid monoglyceride, oleic acid diglyceride, ricinoleic acid monoglyceride, ricinoleic acid diglyceride, linoleic acid monoglyceride, linoleic acid diglyceride, linolenic acid monoglyceride, linolenic acid diglyceride, erucic acid monoglyceride, erucic acid diglyceride, tartaric acid monoglyceride, tartaric acid diglyceride, citric acid monoglyceride, citric acid diglyceride, malic acid monoglyceride, malic acid diglyceride and technical mixtures thereof which may still contain small quantities of triglyceride from the production process. Addition products of 1 to 30 and preferably 5 to 10 moles of ethylene oxide with the partial glycerides mentioned are also suitable.

Suitable **sorbitan esters** are sorbitan monoisostearate, sorbitan

sesquiisostearate, sorbitan diisostearate, sorbitan triisostearate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquioleate, sorbitan dioleate, sorbitan trioleate, sorbitan monoerucate, sorbitan sesquierucate, sorbitan dierucate, sorbitan trierucate, sorbitan monoricinoleate, sorbitan sesquiricinoleate, sorbitan  
5 diricinoleate, sorbitan triricinoleate, sorbitan monohydroxystearate, sorbitan sesquihydroxystearate, sorbitan dihydroxystearate, sorbitan trihydroxystearate, sorbitan monotartrate, sorbitan sesquitartrate, sorbitan ditartrate, sorbitan tritartrate, sorbitan monocitrate, sorbitan sesquicitrate, sorbitan dicitrate, sorbitan tricitrate, sorbitan monomaleate, sorbitan sesquimaleate,  
10 sorbitan dimaleate, sorbitan trimaleate and technical mixtures thereof. Addition products of 1 to 30 and preferably 5 to 10 moles of ethylene oxide with the sorbitan esters mentioned are also suitable.

Typical examples of suitable **polyglycerol esters** are Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate  
15 (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3  
20 Distearate (Cremophor® GS 32) and Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403), Polyglyceryl Dimerate Isostearate and mixtures thereof.

Examples of other suitable **polyolesters** are the mono-, di- and triesters of trimethylol propane or pentaerythritol with lauric acid, cocofatty acid, tallow fatty acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, behenic acid  
25 and the like optionally reacted with 1 to 30 moles of ethylene oxide.

Other suitable emulsifiers are **zwitterionic surfactants**. Zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one carboxylate and one sulfonate group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic  
30 surfactants are the so-called betaines, such as the N-alkyl-N,N-dimethyl

ammonium glycinate, for example cocoalkyl dimethyl ammonium glycinate, N-acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example cocoacylaminopropyl dimethyl ammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group and cocoacylaminoethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate. The fatty acid amide derivative known under the CTFA name of *Cocamidopropyl Betaine* is particularly preferred. Ampholytic surfactants are also suitable emulsifiers. Ampholytic surfactants are surface-active compounds which, in addition to a C<sub>8/18</sub> alkyl or acyl group, contain at least one free amino group and at least one -COOH- or -SO<sub>3</sub>H- group in the molecule and which are capable of forming inner salts. Examples of suitable ampholytic surfactants are N-alkyl glycines, N-alkyl propionic acids, N-alkylaminobutyric acids, N-alkyliminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkylamidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkylaminopropionic acids and alkylaminoacetic acids containing around 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group. Particularly preferred ampholytic surfactants are N-cocoalkylaminopropionate, cocoacylaminoethyl aminopropionate and C<sub>12/18</sub> acyl sarcosine.

Finally, other suitable emulsifiers are **cationic surfactants**, those of the esterquat type, preferably methyl-quaternized difatty acid triethanolamine ester salts, being particularly preferred.

Suitable solubilizers or **hydrotropes** are, for example ethanol, isopropyl alcohol or polyols. Suitable polyols preferably contain 2 to 15 carbon atoms and at least two hydroxyl groups. The polyols may contain other functional groups, more especially amino groups, or may be modified with nitrogen. Typical examples are

& glycerol;

& alkylene glycols such as, for example, ethylene glycol, diethylene glycol,



- propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol and polyethylene glycols with an average molecular weight of 100 to 1000 dalton;
- 5 & technical oligoglycerol mixtures with a degree of self-condensation of 1.5 to 10 such as, for example, technical diglycerol mixtures with a diglycerol content of 40 to 50% by weight;
- & methylol compounds such as, in particular, trimethylol ethane, trimethylol propane, trimethylol butane, pentaerythritol and dipentaerythritol;
- 10 & lower alkyl glucosides, particularly those containing 1 to 8 carbon atoms in the alkyl group, for example methyl and butyl glucoside;
- & sugar alcohols containing 5 to 12 carbon atoms, for example sorbitol or mannitol,
- & sugars containing 5 to 12 carbon atoms, for example glucose or sucrose;
- 15 & amino sugars, for example glucamine;
- & dialcoholamines, such as diethanolamine or 2-aminopropane-1,3-diol.

The concentration of emulsifiers may be in the range from 1 to 20% by weight and is preferably in the range from 5 to 10% by weight, based on  
20 the active principles. The quantity of solubilizers is determined solely by the solubility or dispersibility of the active principles in water.

After its preparation from gel former, anionic polymer and active principle, the matrix is very finely dispersed in an oil phase with intensive shearing in order to produce small particles in the subsequent  
25 encapsulation process. It has proved to be particularly advantageous in this regard to heat the matrix to temperatures in the range from 40 to 60°C while the oil phase is cooled to 10 to 20°C. The actual encapsulation, i.e. formation of the membrane by contacting the anionic polymers in the matrix with the (cationic) chitosans, takes place in the third step. To this end, it is

advisable to wash the matrix dispersed in the oil phase with an aqueous  
ca. 0.1 to 3 and preferably 0.25 to 0.5% by weight aqueous solution of the  
chitosan, preferably a chitosan glycolate, at a temperature in the range  
from 40 to 100 and preferably 50 to 60°C and, at the same time, to remove  
5 the oil phase. The resulting aqueous preparations generally have a  
microcapsule content of 1 to 10% by weight. In some cases, it can be of  
advantage for the solution of the polymers to contain other ingredients, for  
example emulsifiers or preservatives. After filtration, microcapsules with a  
mean diameter of preferably 1 to 3 mm are obtained. It is advisable to  
10 sieve the capsules to ensure a uniform size distribution. The  
microcapsules thus obtained may have any shape within production-related  
limits, but are preferably substantially spherical.

#### Cosmetic and/or pharmaceutical preparations

15 The microcapsules according to the present invention are intended  
for the production of surface-active compositions and, in a first  
embodiment, particularly for the production of cosmetic and/or  
pharmaceutical preparations such as, for example, hair shampoos, hair  
lotions, foam baths, shower baths, creams, gels, lotions, alcoholic and  
20 aqueous/alcoholic solutions, emulsions, wax/fat compounds, stick  
preparations, powders or ointments. These preparations may also contain  
mild surfactants, oil components, emulsifiers, superfatting agents,  
pearlizing waxes, consistency factors, thickeners, polymers, silicone  
compounds, fats, waxes, stabilizers, biogenic agents, deodorizers,  
25 antiperspirants, antidandruff agents, film formers, swelling agents, UV  
protection factors, antioxidants, hydrotropes, preservatives, insect  
repellents, self-tanning agents, solubilizers, perfume oils, dyes and the like  
as further auxiliaries and additives. Many of these auxiliaries were  
discussed in detail in earlier paragraphs so that they need not be repeated  
30 here.

Typical examples of suitable mild, i.e. particularly dermatologically compatible, **surfactants** are fatty alcohol polyglycol ether sulfates, monoglyceride sulfates, mono- and/or dialkyl sulfosuccinates, fatty acid isethionates, fatty acid sarcosinates, fatty acid taurides, fatty acid  
5 glutamates,  $\alpha$ -olefin sulfonates, ether carboxylic acids, alkyl oligoglucosides, fatty acid glucamides, alkylamidobetaines and/or protein fatty acid condensates, preferably based on wheat proteins.

**Superfating agents** may be selected from such substances as, for example, lanolin and lecithin and also polyethoxylated or acylated lanolin  
10 and lecithin derivatives, polyol fatty acid esters, monoglycerides and fatty acid alkanolamides, the fatty acid alkanolamides also serving as foam stabilizers.

The **consistency factors** mainly used are fatty alcohols or hydroxyfatty alcohols containing 12 to 22 and preferably 16 to 18 carbon  
15 atoms and also partial glycerides, fatty acids or hydroxyfatty acids. A combination of these substances with alkyl oligoglucosides and/or fatty acid N-methyl glucamides of the same chain length and/or polyglycerol poly-12-hydroxystearates is preferably used.

Suitable **thickeners** are, for example, Aerosil® types (hydrophilic  
20 silicas), polysaccharides, more especially xanthan gum, guar gum, agar agar, alginates and tyloses, carboxymethyl cellulose and hydroxyethyl cellulose, also relatively high molecular weight polyethylene glycol mono-esters and diesters of fatty acids, polyacrylates (for example Carbopols® [Goodrich] or Synthalens® [Sigma]), polyacrylamides, polyvinyl alcohol and  
25 polyvinyl pyrrolidone, surfactants such as, for example, ethoxylated fatty acid glycerides, esters of fatty acids with polyols, for example pentaerythritol or trimethylol propane, narrow-range fatty alcohol ethoxylates or alkyl oligoglucosides and electrolytes, such as sodium chloride and ammonium chloride.

Suitable **cationic polymers** are, for example, cationic cellulose derivatives such as, for example, the quaternized hydroxyethyl cellulose obtainable from Amerchol under the name of Polymer JR 400®, cationic starch, copolymers of diallyl ammonium salts and acrylamides, quaternized  
5 vinyl pyrrolidone/vinyl imidazole polymers such as, for example, Luviquat® (BASF), condensation products of polyglycols and amines, quaternized collagen polypeptides such as, for example, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat® L, Grünau), quaternized wheat polypeptides, polyethyleneimine, cationic silicone polymers such as, for  
10 example, amodimethicone, copolymers of adipic acid and dimethylamino-hydroxypropyl diethylenetriamine (Cartaretine®, Sandoz), copolymers of acrylic acid with dimethyl diallyl ammonium chloride (Merquat® 550, Chemviron), polyaminopolyamides as described, for example, in **FR 2 252 840 A** and crosslinked water-soluble polymers thereof, cationic chitin  
15 derivatives such as, for example, quaternized chitosan, optionally in micro-crystalline distribution, condensation products of dihaloalkyls, for example dibromobutane, with bis-dialkylamines, for example bis-dimethylamino-1,3-propane, cationic guar gum such as, for example, Jaguar®CBS, Jaguar®C-17, Jaguar®C-16 of Celanese, quaternized ammonium salt  
20 polymers such as, for example, Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 of Miranol.

Suitable **anionic, zwitterionic, amphoteric and nonionic polymers** are, for example, vinyl acetate/crotonic acid copolymers, vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, vinyl acetate/butyl maleate/isobornyl  
25 acrylate copolymers, methyl vinylether/maleic anhydride copolymers and esters thereof, uncrosslinked and polyol-crosslinked polyacrylic acids, acrylamidopropyl trimethylammonium chloride/acrylate copolymers, octylacrylamide/methyl methacrylate/tert.-butylaminoethyl methacrylate/2-hydroxypropyl methacrylate copolymers, polyvinyl pyrrolidone, vinyl  
30 pyrrolidone/vinyl acetate copolymers, vinyl pyrrolidone/dimethylaminoethyl

methacrylate/vinyl caprolactam terpolymers and optionally derivatized cellulose ethers and silicones.

Suitable **silicone compounds** are, for example, dimethyl polysiloxanes, methylphenyl polysiloxanes, cyclic silicones and amino-, fatty acid-,  
5 alcohol-, polyether-, epoxy-, fluorine-, glycoside- and/or alkyl-modified silicone compounds which may be both liquid and resin-like at room temperature. Other suitable silicone compounds are simethicones which are mixtures of dimethicones with an average chain length of 200 to 300 dimethylsiloxane units and hydrogenated silicates. A detailed overview of  
10 suitable volatile silicones can be found in Todd et al. in **Cosm. Toil.** 91, 27 (1976).

Typical examples of **fats** are glycerides while suitable **waxes** are inter alia natural waxes such as, for example, candelilla wax, carnauba wax, Japan wax, espartograss wax, cork wax, guaruma wax, rice oil wax,  
15 sugar cane wax, ouricury wax, montan wax, beeswax, shellac wax, spermaceti, lanolin (wool wax), uropygial fat, ceresine, ozocerite (earth wax), petrolatum, paraffin waxes, microwaxes; chemically modified waxes (hard waxes) such as, for example, montan ester waxes, sasol waxes, hydrogenated jojoba waxes and synthetic waxes such as, for example,  
20 polyalkylene waxes and polyethylene glycol waxes.

The total percentage content of auxiliaries and additives may be from 1 to 50% by weight and is preferably from 5 to 40% by weight, based on the particular formulation. The formulations may be produced by standard hot or cold processes and are preferably produced by the phase  
25 inversion temperature method.

#### Detergent preparations

In another embodiment of the present invention, the microcapsules are used for the production of detergents, especially laundry detergents,  
30 dishwashing detergents, cleaning compositions and fabric softeners, in

which they may also be present in quantities of 0.1 to 99% by weight and preferably in quantities of 1 to 5% by weight, based on the preparations. The detergents in question are preferably aqueous or aqueous/alcoholic preparations. These liquid detergents may have a non-aqueous component of 5 to 50% by weight and preferably 15 to 35% by weight. In the most simple case, they are aqueous solutions of the surfactant mixtures mentioned. However, the liquid detergents may also be substantially water-free compositions. "Substantially water-free" in the context of the present invention means that the composition preferably contains no free water which is not bound as water of crystallization or in a comparable form. In some cases, small quantities of free water are tolerable, more particularly quantities of up to 5% by weight. The compositions used in the detergent field may contain other typical ingredients such as, for example, solvents, hydrotropes, bleaching agents, builders, viscosity adjusters, enzymes, enzyme stabilizers, optical brighteners, soil repellents, foam inhibitors, inorganic salts and perfumes and dyes, with the proviso that these additives are sufficiently stable in storage in the aqueous medium. Here, too, many of the auxiliaries mentioned were discussed in earlier paragraphs so that there is no need to repeat them.

Suitable organic **solvents** are, for example, monohydric and/or polyhydric alcohols containing 1 to 6 carbon atoms and preferably 1 to 4 carbon atoms. Preferred alcohols are ethanol, propane-1,2-diol, glycerol and mixtures thereof. The detergents preferably contain 2 to 20% by weight and more preferably 5 to 15% by weight of ethanol or a mixture of ethanol and propane-1,2-diol or, more particularly, of ethanol and glycerol. In another possible embodiment, the preparations contain polyethylene glycol with a relative molecular weight of 200 to 2,000 and preferably up to 600 in quantities of 2 to 17% by weight either in addition to the monohydric and/or polyhydric alcohols containing 1 to 6 carbon atoms or on its own.

Suitable hydrotropes are, for example, toluene sulfonate, xylene sulfonate,

cumene sulfonate or mixtures thereof.

Suitable **builders** are ethylenediamine tetraacetic acid, nitrilotriacetic acid, citric acid and inorganic phosphonic acids such as, for example, the neutrally reacting sodium salts of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate which may be present in quantities of 0.5 to 5% by weight and preferably 1 to 2% by weight.

Suitable **viscosity adjusters** are, for example, hydrogenated castor oil, salts of long-chain fatty acids, which are preferably used in quantities of 0 to 5% by weight and more preferably in quantities of 0.5 to 2% by weight, for example sodium, potassium, aluminium, magnesium and titanium stearates or the sodium and/or potassium salts of behenic acid, and other polymeric compounds. Preferred other polymeric compounds include polyvinyl pyrrolidone, urethanes and the salts of polymeric polycarboxylates, for example homopolymeric or copolymeric polyacrylates, polymethacrylates and, in particular, copolymers of acrylic acid with maleic acid, preferably those of 50% to 10% maleic acid. The relative molecular weight of the homopolymers is generally between 1,000 and 100,000 while the relative molecular weight of the copolymers is between 2,000 and 200,000 and preferably between 50,000 and 120,000, based on the free acid. Water-soluble polyacrylates which are crosslinked, for example, with about 1% of a polyallyl ether of sucrose and which have a relative molecular weight above 1,000,000 are also particularly suitable. Examples include the polymers with a thickening effect obtainable under the name of Carbopol® 940 and 941. The crosslinked polyacrylates are preferably used in quantities of not more than 1% by weight and more preferably in quantities of 0.2 to 0.7% by weight. The detergents may additionally contain about 5 to 20% by weight of a partly esterified copolymer of the type described in European patent application **EP 0 367 049 A**. These partly esterified polymers are obtained by copolymerization of (a) at least one C<sub>4-28</sub> olefin or mixtures of at least one C<sub>4-28</sub> olefin with up to 20 mole-%

of C<sub>1-28</sub> alkyl vinyl ethers and (b) ethylenically unsaturated dicarboxylic anhydrides containing 4 to 8 carbon atoms in a molar ratio of 1:1 to form copolymers with K values of 6 to 100 and subsequent partial esterification of the copolymers with reaction products, such as C<sub>1-13</sub> alcohols, C<sub>8-22</sub> fatty acids, C<sub>1-12</sub> alkyl phenols, secondary C<sub>2-30</sub> amines or mixtures thereof, with at least one C<sub>2-4</sub> alkylene oxide or tetrahydrofuran and hydrolysis of the anhydride groups of the copolymers to carboxyl groups, the partial esterification of the copolymers being continued to such an extent that 5 to 50% of the carboxyl groups of the copolymers are esterified. Preferred copolymers contain maleic anhydride as the ethylenically unsaturated dicarboxylic anhydride. The partly esterified copolymers may be present either in the form of the free acid or preferably in partly or completely neutralized form. The copolymers are advantageously used in the form of an aqueous solution, more particularly in the form of a 40 to 50% by weight solution. The copolymers not only contribute towards the single wash cycle and multiple wash cycle performance of the liquid detergent, they also promote a desirable reduction in viscosity of the concentrated liquid detergents. By using these partly esterified copolymers, it is possible to obtain concentrated aqueous liquid detergents which flow under the sole effect of gravity, i.e. without any need for other shear forces. In a preferred embodiment, the concentrated aqueous liquid detergents contain partly esterified copolymers in quantities of 5 to 15% by weight and, more particularly, in quantities of 8 to 12% by weight.

Suitable **soil repellents** are polymers which preferably contain ethylene terephthalate and/or polyethylene glycol terephthalate groups, the molar ratio of ethylene terephthalate to polyethylene glycol terephthalate being in the range from 50:50 to 90:10. The molecular weight of the linking polyethylene glycol units is more particularly in the range from 750 to 5,000, i.e. the degree of ethoxylation of the polymers containing polyethylene glycol groups may be about 15 to 100. The polymers are



distinguished by an average molecular weight of about 5,000 to 200,000 and may have a block structure, but preferably have a random structure. Preferred polymers are those with molar ethylene terephthalate: polyethylene glycol terephthalate ratios of about 65:35 to about 90:10 and  
5 preferably in the range from about 70:30 to 80:20. Other preferred polymers are those which contain linking polyethylene glycol units with a molecular weight of 750 to 5,000 and preferably in the range from 1,000 to about 3,000 and which have a molecular weight of the polymer of about 10,000 to about 50,000. Examples of commercially available polymers are  
10 the products Milease® T (ICI) or Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Where the detergents are used in washing machines, it can be of advantage to add conventional **foam inhibitors** to them. Suitable foam inhibitors are, for example, soaps of natural or synthetic origin which have a high percentage of C<sub>18-24</sub> fatty acids. Suitable non-surface-active foam  
15 inhibitors are, for example, organopolysiloxanes and mixtures thereof with microfine, optionally silanized silica and paraffins, waxes, microcrystalline waxes and mixtures thereof with silanized silica or bis-stearyl ethylenediamide. Mixtures of various foam inhibitors, for example mixtures of silicones, paraffins or waxes, may also be used with advantage. The  
20 foam inhibitors, more particularly silicone- or paraffin-containing foam inhibitors, are preferably fixed to a granular water-soluble or water-dispersible carrier/support. Mixtures of paraffins and bis-stearyl ethylenediamides are particularly preferred.

The pH value of the detergents is generally in the range from 7 to  
25 10.5, preferably in the range from 7 to 9.5 and more preferably in the range from 7 to 8.5. Higher pH values, for example above 9, can be adjusted by using small quantities of sodium hydroxide or alkaline salts, such as sodium carbonate or sodium silicate. The liquid detergents generally have viscosities of 150 to 10,000 mPas (Brookfield viscosimeter, spindle 1, 20  
30 r.p.m., 20°C). The substantially water-free detergents preferably have

viscosities of 150 to 5,000 mPas. The viscosity of aqueous detergents is preferably below 2,000 mPas and, more particularly, in the range from 150 to 1,000 mPas.

In a final embodiment, microcapsules charged with aromas, for  
5 example, are suitable for the production of foods.

### Examples

**Example 1.** In a 500 ml three-necked flask equipped with a stirrer and  
10 reflux condenser, 3 g of agar agar were dissolved in 200 ml water in boiling heat. First a homogeneous dispersion of 10 g of glycerol and 2 g of talcum in ad 100 g water and then a preparation of 0.5 g of sodium alginate, 10 g of paraffin oil, 0.5 g of Phenonip® (preservative mixture containing phenoxyethanol and parabens) and 0.5 g of Polysorbate-20 (Tween® 20,  
15 ICI) in ad 100 g water were added to the mixture over a period of about 30 mins. with vigorous stirring. The matrix obtained was filtered, heated to 50°C and dispersed with vigorous stirring in 2.5 times its volume of paraffin oil cooled beforehand to 15°C. The dispersion was then washed with an aqueous solution containing 1% by weight of sodium lauryl sulfate and  
20 0.5% by weight of chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) and then repeatedly with a 0.5% by weight aqueous Phenonip solution, the oil phase being removed in the process. An aqueous preparation containing 8% by weight of microcapsules with a mean diameter of 1 mm was obtained after sieving.

25

**Example 2.** In a 500 ml three-necked flask equipped with a stirrer and reflux condenser, 3 g of agar agar were dissolved in 200 ml water in boiling heat. First a homogeneous dispersion of 10 g of glycerol and 2 g of talcum in ad 100 g water and then a preparation of 0.5 g of sodium alginate, 10 g  
30 of squalane, 0.5 g of Phenonip® and 0.5 g of Cetareth-20 in ad 100 g

water were added to the mixture over a period of about 30 mins. with vigorous stirring. The matrix obtained was filtered, heated to 50°C and dispersed with vigorous stirring in 2.5 times its volume of paraffin oil cooled beforehand to 15°C. The dispersion was then washed with an aqueous solution containing 1% by weight of sodium lauryl sulfate and 0.5% by weight of chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) and then repeatedly with a 0.5% by weight aqueous Phenonip solution, the oil phase being removed in the process. An aqueous preparation containing 8% by weight of microcapsules with a mean diameter of 1 mm was obtained after sieving.

10

**Example 3.** In a 500 ml three-necked flask equipped with a stirrer and reflux condenser, 3 g of agar agar were dissolved in 200 ml water in boiling heat. First a homogeneous dispersion of 10 g of glycerol and 2 g of iron(II) oxide in ad 100 g water and then a preparation of 0.5 g of sodium alginate, 10 g of panthenol and 0.5 g of Phenonip® in ad 100 g water were added to the mixture over a period of about 30 mins. with vigorous stirring. The matrix obtained was filtered, heated to 50°C and dispersed with vigorous stirring in 3 times its volume of soybean oil cooled beforehand to 15°C. The dispersion was then washed with an aqueous solution containing 1% by weight of sodium lauryl sulfate and 0.5% by weight of chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) and then repeatedly with a 0.5% by weight aqueous Phenonip solution, the oil phase being removed in the process. An aqueous preparation containing 8% by weight of microcapsules with a mean diameter of 1 mm was obtained after sieving.

25

**Example 4.** In a 500 ml three-necked flask equipped with a stirrer and reflux condenser, 3 g of agar agar were dissolved in 200 ml water in boiling heat. First a homogeneous dispersion of 10 g of glycerol and 2 g of talcum in ad 100 g water and then a preparation of 0.5 g of sodium alginate, 10 g of  $\beta$ -carotene and 0.5 g of Phenonip® in ad 100 g water were added to the

30

mixture over a period of about 30 mins. with vigorous stirring. The matrix obtained was filtered, heated to 50°C and dispersed with vigorous stirring in 2.5 times its volume of soybean oil cooled beforehand to 15°C. The dispersion was then washed with an aqueous solution containing 1% by weight of sodium lauryl sulfate and 0.5% by weight of chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) and then repeatedly with a 0.5% by weight aqueous Phenonip solution, the oil phase being removed in the process. An aqueous preparation containing 8% by weight of microcapsules with a mean diameter of 1 mm was obtained after sieving.

10

**Example 5.** In a 500 ml three-necked flask equipped with a stirrer and reflux condenser, 3 g of agar agar were dissolved in 200 ml water in boiling heat. First a homogeneous dispersion of 10 g of glycerol and 2 g of iron(II) oxide in ad 100 g water and then a preparation of 0.5 g of sodium alginate, 10 g of tocopherol acetate and 0.5 g of Phenonip® in ad 100 g water were added to the mixture over a period of about 30 mins. with vigorous stirring. The matrix obtained was filtered, heated to 50°C and dispersed with vigorous stirring in twice its volume of dicarylyl ether cooled beforehand to 15°C. The dispersion was then washed with an aqueous solution containing 1% by weight of sodium lauryl sulfate and 0.5% by weight of chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) and then repeatedly with a 0.5% by weight aqueous Phenonip solution, the oil phase being removed in the process. An aqueous preparation containing 8% by weight of microcapsules with a mean diameter of 1 mm was obtained after sieving.

25

**Example 6.** In a 500 ml three-necked flask equipped with a stirrer and reflux condenser, 3 g of agar agar were dissolved in 200 ml water in boiling heat. First a homogeneous dispersion of 10 g of glycerol and 2 g of iron(II) oxide in ad 100 g water and then a preparation of 0.5 g of sodium alginate, 10 g of ascorbic acid and 0.5 g of Phenonip® in ad 100 g water were

30

added to the mixture over a period of about 30 mins. with vigorous stirring. The matrix obtained was filtered, heated to 50°C and dispersed with vigorous stirring in 2.5 times its volume of Cocoglycerides cooled beforehand to 15°C. The dispersion was then washed with an aqueous solution containing 1% by weight of sodium lauryl sulfate and 0.5% by weight of chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) and then repeatedly with a 0.5% by weight aqueous Phenonip solution, the oil phase being removed in the process. An aqueous preparation containing 8% by weight of microcapsules with a mean diameter of 1 mm was obtained after sieving.

10

**Example 7.** In a 500 ml three-necked flask equipped with a stirrer and reflux condenser, 3 g of agar agar were dissolved in 200 ml water in boiling heat. First a homogeneous dispersion of 10 g of glycerol and 2 g of iron(II) oxide in ad 100 g water and then a preparation of 0.5 g of sodium alginate, 10 g of koji acid and 0.5 g of Phenonip® in ad 100 g water were added to the mixture over a period of about 30 mins. with vigorous stirring. The matrix obtained was filtered, heated to 50°C and dispersed with vigorous stirring in 4 times its volume of oleyl oleate cooled beforehand to 15°C. The dispersion was then washed with an aqueous solution containing 1% by weight of sodium lauryl sulfate and 0.5% by weight of chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) and then repeatedly with a 0.5% by weight aqueous Phenonip solution, the oil phase being removed in the process. An aqueous preparation containing 8% by weight of microcapsules with a mean diameter of 1 mm was obtained after sieving.

25

**Example 8.** In a 500 ml three-necked flask equipped with a stirrer and reflux condenser, 3 g of agar agar were dissolved in 200 ml water in boiling heat. First a homogeneous dispersion of 10 g of glycerol and 2 g of iron(II) oxide in ad 100 g water and then a preparation of 0.5 g of sodium alginate, 10 g of Dehyquart F® 75 (Distearoylethyl Hydroxyethylmonium

30

Methosulfate and Cetearyl Alcohol, Henkel KGaA) and 0.5 g of Phenonip® in ad 100 g water were added to the mixture over a period of about 30 mins. with vigorous stirring. The matrix obtained was filtered, heated to 50°C and dispersed with vigorous stirring in 2.5 times its volume of octyl  
5 dodecanol cooled beforehand to 15°C. The dispersion was then washed with an aqueous solution containing 1% by weight of sodium lauryl sulfate and 0.5% by weight of chitosan (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) and then repeatedly with a 0.5% by weight aqueous Phenonip solution, the oil phase being removed in the process. An aqueous preparation containing  
10 8% by weight of microcapsules with a mean diameter of 1 mm was obtained after sieving.

**Example 9.** In a 500 ml three-necked flask equipped with a stirrer and reflux condenser, 3 g of gelatine were dissolved in 200 ml water in boiling  
15 heat. First a homogeneous dispersion of 10 g of glycerol and 2 g of iron(II) oxide in ad 100 g water and then a preparation of 0.5 g of Hydagen® SCD (succinylated chitosan, Henkel KGaA), 10 g of Dehyquart F® 75 (Distearoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate and Cetearyl Alcohol, Henkel KGaA) and 0.5 g of Phenonip® in ad 100 g water were added to  
20 the mixture over a period of about 30 mins. with vigorous stirring. The matrix obtained was filtered, heated to 50°C and dispersed with vigorous stirring in 2.5 times its volume of paraffin oil cooled beforehand to 15°C. The dispersion was then washed with an aqueous solution containing 1% by weight of sodium lauryl sulfate and 0.5% by weight of chitosan  
25 (Hydagen® DCMF, Henkel KGaA) and then repeatedly with a 0.5% by weight aqueous Phenonip solution, the oil phase being removed in the process. An aqueous preparation containing 8% by weight of microcapsules with a mean diameter of 1 mm was obtained after sieving.

Formulation Examples are set out in Table 1 below.

**Table 1**

Cosmetic preparations (water, preservative to 100% by weight)

Composition (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	-	-	-	-	-	-	38.0	38.0	25.0	-
<b>Texapon® SB 3</b> Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	7.0	7.0	6.0	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.0
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-
<b>Dehyquart® A</b> Cetrimonium Chloride	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	-	-	-	-
<b>Dehyquart® L 80</b> Dococoylmethylethoxymonium Methosulfate (and) Propyleneglycol	1.2	1.2	1.2	1.2	0.6	0.6	-	-	-	-
<b>Eumulgin® B2</b> Ceteareth-20	0.8	0.8	-	0.8	-	1.0	-	-	-	-
<b>Eumulgin® VL 75</b> Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2 Polyhydroxystearate (and) Glycerin	-	-	0.8	-	0.8	-	-	-	-	-
<b>Lanette® O</b> Cetearyl Alcohol	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5	-	-	-	-
<b>Cutina® GMS</b> Glyceryl Stearate	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	-	-	-	-
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	1.0	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
<b>Cetiol® PGL</b> Hexyldecanol (and) Hexyldecyl laurate	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-
<b>Cetiol® V</b> Decyl Oleate	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
<b>Eutanol® G</b> Octyldodecanol	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-
<b>Nutrilan® Keratin W</b> Hydrolyzed Keratin	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-
<b>Lamesoft® LMG</b> Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	3.0	2.0	4.0	-
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	3.0	5.0	5.0
<b>Generol® 122 N</b> Soya Sterol	-	-	-	-	1.0	1.0	-	-	-	-
<b>Panthenol microcapsules of Example 3</b>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Copherol® 1250</b> Tocopherol Acetate	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-
<b>Arlypon® F</b> Laureth-2	-	-	-	-	-	-	3.0	3.0	1.0	-
<b>Sodium Chloride</b>	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	1.5

(1-4) hair rinse, (5-6) conditioner, (7-8) shower bath, (9) shower gel, (10)  
wash lotion

**Table 1 (continued)**

Cosmetic preparations (water, preservative to 100% by weight)

Composition (INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	20.0	20.0	12.4	-	25.0	11.0	-	-	-	-
<b>Texpon® K 14 S</b> Sodium Myreth Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	11.0	23.0
<b>Texapon® SB 3</b> Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	7.0	-	-	-	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	5.0	5.0	4.0	-	-	-	-	-	6.0	4.0
<b>Plantacare® 2000</b> Decyl Glucoside	-	-	-	-	5.0	4.0	-	-	-	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	40.0	-	-	16.0	17.0	-	-
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	20.0	20.0	-	-	8.0	-	-	-	-	7.0
<b>Eumulgin® B1</b> Ceteareth-12	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
<b>Eumulgin® B2</b> Ceteareth-20	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	-
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
<b>Monomuls® 90-L 12</b> Glyceryl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Eutanol® G</b> Octyldodecanol	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-
<b>Nutrilan® Keratin W</b> Hydrolyzed Keratin	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0
<b>Nutrilan® I</b> Hydrolyzed Collagen	1.0	-	-	-	-	2.0	-	2.0	-	-
<b>Lamesoft® LMG</b> Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
<b>Lamesoft® 156</b> Hydrogenated Tallow Glyceride (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0
<b>Glueadin® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	1.0	1.5	4.0	1.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	-
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5.0	3.0	4.0	-	-	-	-	3.0	3.0	-
<b>Arlypon® F</b> Laureth-2	2.6	1.6	-	1.0	1.5	-	-	-	-	-
<b>Panthenol microcapsules of Example 3</b>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Sodium Chloride</b>	-	-	-	-	-	1.6	2.0	2.2	-	3.0
<b>Glycerin (86% by weight)</b>	-	5.0	-	-	-	-	-	1.0	3.0	-

(11-14) "two-in-one" shower bath, (15-20) shampoo



Table 1 (continued)

Cosmetic preparations (water, preservative to 100% by weight)

Composition (INCI)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
<b>Texapon® NSO</b> Sodium Laureth Sulfate	-	30.0	30.0	-	25.0	-	-	-	-	-
<b>Plantacare® 818</b> Coco Glucosides	-	10.0	-	-	20.0	-	-	-	-	-
<b>Plantacare® PS 10</b> Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	22.0	-	5.0	22.0	-	-	-	-	-	-
<b>Dehyton® PK 45</b> Cocamidopropyl Betaine	15.0	10.0	15.0	15.0	20.0	-	-	-	-	-
<b>Emulgade® SE</b> Glyceryl Stearate (and) Ceteareth 12/20 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate	-	-	-	-	-	5.0	5.0	4.0	-	-
<b>Eumulgin® B1</b> Ceteareth-12	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0
<b>Monomuls® 90-O 18</b> Glyceryl Oleate	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	2.0	-	-	2.0	5.0	-	-	-	-	2.0
<b>Cetiol® OE</b> Dicaprylyl Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	6.0
<b>Cetiol® PGL</b> Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	3.0	10.0	9.0
<b>Cetiol® SN</b> Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	-	3.0	3.0	-	-	-
<b>Cetiol® V</b> Decyl Oleate	-	-	-	-	-	3.0	3.0	-	-	-
<b>Myritol® 318</b> Coco Caprylate Caprate	-	-	-	-	-	-	-	3.0	5.0	5.0
<b>Bees Wax</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	7.0	5.0
<b>Nutrilan® Elastin E20</b> Hydrolyzed Elastin	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
<b>Nutrilan® I-50</b> Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	2.0	-	2.0	-	-	-
<b>Gluadin® AGP</b> Hydrolyzed Wheat Gluten	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-
<b>Gluadin® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0	-	-	-	0.5	0.5
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5.0	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-
<b>Arypon® F</b> Laureth-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Panthenol microcapsules of Example 3</b>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Magnesium Sulfate Hepta Hydrate</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0
<b>Glycerin (85% by weight)</b>	-	-	-	-	-	3.0	3.0	5.0	5.0	3.0

(21-25) foam bath, (26) soft cream, (27,28) moisturizing emulsion, (29,20)  
night cream

Table 1 (continued)

Cosmetic preparations (water, preservative to 100% by weight)

Composition (INCI)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	4.0	3.0	-	5.0	-	-	-	-	-	-
Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Diisostearate	2.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
Emulgade® PL 68/50 Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	4.0	-	-	-	3.0	-
Eumulgin® B2 Ceteareth-20	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-
Tegocare® PS Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	3.0	-	-	-	4.0	-	-	-
Eumulgin VL 75 Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	-	-	-	-	-	3.5	-	-	2.5	-
Bees Wax	3.0	2.0	5.0	2.0	-	-	-	-	-	-
Cutina® GMS Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	2.0	4.0	-	-	4.0
Lanette® O Cetearyl Alcohol	-	-	2.0	-	2.0	4.0	2.0	4.0	4.0	1.0
Antaron® V 216 PVP / Hexadecene Copolymer	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	2.0
Myritol® 818 Cocoglycerides	5.0	-	10.0	-	8.0	6.0	6.0	-	5.0	5.0
Finsolv® TN C12/15 Alkyl Benzoate	-	6.0	-	2.0	-	-	3.0	-	-	2.0
Cetiol® J 600 Oleyl Erucate	7.0	4.0	3.0	5.0	4.0	3.0	3.0	-	5.0	4.0
Cetiol® OE Dicaprylyl Ether	3.0	-	6.0	8.0	6.0	5.0	4.0	3.0	4.0	6.0
Mineral Oil	-	4.0	-	4.0	-	2.0	-	1.0	-	-
Cetiol® PGL Hexadecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	7.0	3.0	7.0	4.0	-	-	-	1.0	-
Bisabolol	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Panthenol microcapsules of Example 3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Hydagen® CMF Chitosan	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Copherol® F 1300 Tocopherol / Tocopheryl Acetate	0.5	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	0.5	2.0
Neo Heliopan® Hydro Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate	3.0	-	-	3.0	-	-	2.0	-	2.0	-
Neo Heliopan® 303 Octocrylene	-	5.0	-	-	-	4.0	5.0	-	-	10.0
Neo Heliopan® BB Benzophenone-3	1.5	-	-	2.0	1.5	-	-	-	2.0	-
Neo Heliopan® E 1000 Isoamyl p-Methoxycinnamate	5.0	-	4.0	-	2.0	2.0	4.0	10.0	-	-
Neo Heliopan® AV Octyl Methoxycinnamate	4.0	-	4.0	3.0	2.0	3.0	4.0	-	10.0	2.0
Uvinol® T 150 Octyl Triazone	2.0	4.0	3.0	1.0	1.0	1.0	4.0	3.0	3.0	3.0
Zinc Oxide	-	6.0	6.0	-	4.0	-	-	-	-	5.0
Titanium Dioxide	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
Glycerin (86% by weight)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

(31) w/o sun protection cream, (32-34) w/o sun protection lotion, (35,38,40)

o/w sun protection lotion, (36,37,39) o/w sun protection cream

**CLAIMS**

1. Microcapsules with mean diameters of 0.1 to 5 mm consisting of a membrane and a matrix containing at least one active principle and obtainable by

5

- (a) preparing a matrix from gel formers, anionic polymers and active principles,
  - (b) dispersing the matrix in an oil phase,
  - (c) treating the dispersed matrix with aqueous chitosan solutions and
- 10 removing the oil phase in the process.

2. A process for the production of microcapsules with mean diameters of 0.1 to 5 mm consisting of a membrane and a matrix containing at least one active principle, characterized in that it comprises the steps of

15

- (a) preparing a matrix from gel formers, anionic polymers and active principles,
  - (b) dispersing the matrix in an oil phase and
  - (c) treating the dispersed matrix with aqueous chitosan solutions and
- 20 removing the oil phase in the process.

3. A process as claimed in claim 2, characterized in that heteropolysaccharides or proteins are used as gel the formers.

4. A process as claimed in claim 3, characterized in that agaroses, agar agar, pectins, xanthans and mixtures thereof are used as the heteropolysaccharides.

25

5. A process as claimed in claim 3, characterized in that gelatine is used as the protein.

6. A process as claimed in at least one of claims 2 to 5, characterized

in that salts of alginic acid or anionic chitosan derivatives are used as the anionic polymers.

7. A process as claimed in at least one of claims 2 to 6, characterized in that active principles selected from the group consisting of surfactants,  
5 cosmetic oils, pearlizing waxes, stabilizers, biogenic agents, deodorants, antiperspirants, antidandruff agents, UV protection factors, antioxidants, preservatives, insect repellents, self-tanning agents, perfume oils, flavors, bleaching agents, bleach activators, enzymes, redeposition inhibitors, optical brighteners and dyes are used.
- 10 8. A process as claimed in at least one of claims 2 to 7, characterized in that chitosans with an average molecular weight of 10,000 to 500,000 or 800,000 to 1,200,000 dalton are used.
9. A process as claimed in at least one of claims 2 to 8, characterized in that the microcapsules are charged with 0.1 to 25% by weight, based on  
15 their weight, of active principle.
10. A process as claimed in at least one of claims 2 to 9, characterized in that emulsifiers and/or viscosity adjusters are used in the production of the matrix.
11. A process as claimed in at least one of claims 2 to 10, characterized  
20 in that the matrix is produced at temperatures of 40 to 100°C.
12. A process as claimed in at least one of claims 2 to 11, characterized in that the matrix is dispersed in 2 to 5 times its volume of the oil phase.
13. A process as claimed in at least one of claims 2 to 12, characterized in that the matrix heated to 40 to 60°C is dispersed in an oil phase cooled  
25 to 10 to 20°C.
14. A process as claimed in at least one of claims 1 to 13, characterized in that the matrix dispersed in the oil phase is treated with 0.1 to 3% by weight aqueous chitosan solutions.
15. A process as claimed in at least one of claims 2 to 14, characterized  
30 in that the matrix finely dispersed in the oil phase is treated with the

aqueous chitosan solutions at temperatures of 40 to 100°C.

16. A process as claimed in claim 15, characterized in that the matrix dispersed in the oil phase is washed with aqueous chitosan solutions and the oil phase is removed in the process.

5 17. A process as claimed in claim 16, characterized in that aqueous preparations ultimately containing 1 to 10% by weight of microcapsules are prepared in the washing step.

18. A process as claimed in at least one of claims 2 to 17, characterized in that the preparations are continuously stirred.

10 19. The use of the microcapsules claimed in claim 1 for the production of cosmetic and/or pharmaceutical preparations.

20. The use of the microcapsules claimed in claim 1 for the production of laundry detergents, dishwasher detergents, cleaners and softeners.

15 21. The use of the microcapsules claimed in claim 1 for the production of foods.

22. The use claimed in at least one of claims 19 to 21, characterized in that the microcapsules are used in quantities of 0.1 to 99% by weight, based on the preparations.